

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1927-1928

N° 21

SUR
L'ADSORPTION DE L'IODE, DU BROME
ET DE QUELQUES SELS HALOGÉNÉS
PAR LE CHARBON
AU SEIN DE DIFFÉRENTS LIQUIDES ORGANIQUES

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

novembre 1928

PAR

Joseph TRIVIDIC

Pharmacien

Licencié es sciences

Lauréat de l'École de Plein Exercice de Médecine
et de Pharmacie de Rennes

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
TASSILLY, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^e, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1928

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1927-1928

N° 21

SUR
L'ADSORPTION DE L'IODE, DU BROME
ET DE QUELQUES SELS HALOGÉNÉS
PAR LE CHARBON
AU SEIN DE DIFFÉRENTS LIQUIDES ORGANIQUES

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

novembre 1928

PAR

Joseph TRIVIDIC

Pharmacien

Licencié ès sciences

Lauréat de l'École de Plein Exercice de Médecine
et de Pharmacie de Rennes

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
TASSILLY, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1928

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
 PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
 G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. H. GAUTIER, O. ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
RADAIS, O. ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, ☉ I. . .	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des médi- caments.
COUTIÈRE, ✱, ☉ I.	Zoologie.
GRIMBERT, ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, ✱, ☉ I.	Botannique générale.
TASSILLY, ✱, ☉ I.	Physique.

Doyen honoraire : M. H. GAUTIER, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. ✱, ☉ I. et A. VILLIERS, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, ✱, ☉ I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☉ I.	MM. LAUNOY, ✱, ☉ I.	MM. PICON, ☉ I.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	HÉRISSEY, ✱, ☉ I.	MASCRÉ, ☉ I.
LUTZ, ✱, ☉ I.	DELABY, ☉ A.	FABRE ☉ A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I.	Chimie générale.
COUSIN, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ☉ I.	Microbiologie.
HÉRISSEY, ✱, ☉ I. ; DELABY, ☉ A. ; PICON, ☉ I.,	Agrégés chargés des Travaux gé- néraux de chimie de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, ☉ I.



A MON MAITRE

MONSIEUR P. LEBEAU

Professeur de Pharmacie chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur

*Hommage respectueux et témoi-
gnage de vive reconnaissance.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MA SŒUR

A MES FRÈRES

*Témoignage de ma profonde affection
et de ma reconnaissance infinie.*

A MONSIEUR C. LENORMAND

Professeur de Chimie analytique à l'Ecole de plein Exercice
de Médecine et de Pharmacie de Rennes
Chevalier de la Légion d'honneur

A MONSIEUR R. CHAPEL

Pharmacien

*Témoignage de profonde gratitude
et de respectueux dévouement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SUR L'ADSORPTION DE L'IODE, DU BROME

ET DE QUELQUES SELS HALOGÉNÉS

PAR LE CHARBON

AU SEIN DE DIFFÉRENTS LIQUIDES ORGANIQUES

INTRODUCTION

Si, dans une solution, on immerge un corps insoluble, la concentration du corps dissous diminue par suite de la fixation d'une certaine quantité de celui-ci sur les surfaces du corps solide introduit. Ce phénomène, dont l'intensité varie en fonction de la surface de contact, mais indépendamment de toute action chimique, porte le nom d'*adsorption* ; on réserve au contraire le nom d'*absorption* au cas où la quantité du corps fixé est proportionnelle à la masse du corps insoluble (1).

Ce problème a fait l'objet de nombreuses recherches : les unes d'ordre pratique (teinturerie, décoloration ou clarification par divers charbons...), les autres d'ordre théorique (adsorption de différents sels par les précipités colloïdaux ou cristallins).

Malgré la patience et l'habileté des expérimentateurs, qui, depuis plus d'un siècle, cherchent à

1. Toporescu, Thèse Fac. Sciences. Paris, 1922.

approfondir nos connaissances sur ce sujet, nous sommes encore loin de connaître tous les facteurs dont dépend le phénomène. Cependant, on est parvenu à énoncer quelques règles générales.

En 1906, Freundlich (1) établit que, dans un système formé d'un corps adsorbant et d'une substance à absorber, il se produit un état d'équilibre entre la quantité fixée sur le corps adsorbant et celle restant en solution. Cet état d'équilibre est fonction de la concentration finale dans le dissolvant, et se traduit par l'expression exponentielle suivante :

$$\frac{x}{m} = \beta C_2^{\frac{1}{p}}$$

dans laquelle :

x est la quantité adsorbée de corps dissous ;

m est la quantité de charbon ;

$\frac{x}{m}$ étant par conséquent la quantité adsorbée par gramme de charbon ;

C_2 est la concentration finale dans le dissolvant ;

β et $\frac{1}{p}$ des constantes dépendant du charbon employé.

Comme nous reviendrons souvent, au cours de cette étude, sur cette expression de Freundlich, nous en expliquerons, dès maintenant, la représentation graphique, ainsi que le calcul des constantes tel que l'indique l'auteur lui-même :

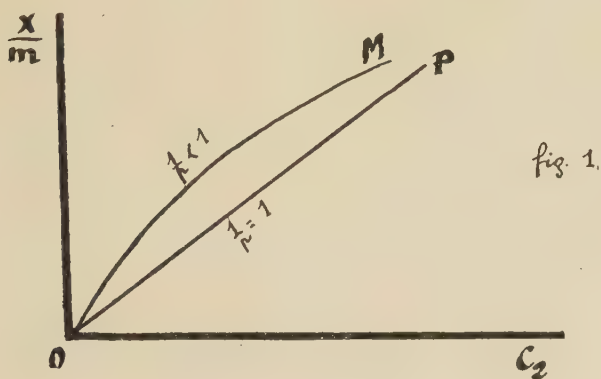
Si nous portons en abscisses les concentrations

1. Freundlich, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 57, p. 383, 1906.

finales dans le dissolvant, en ordonnées les quantités adsorbées

$$\text{l'équation } \frac{x}{m} = \beta C_2^{\frac{1}{p}}$$

se traduit par une courbe OM, dont l'allure est donnée par la figure 1



Remarquons que dans le cas de l'adsorption $\frac{1}{p}$ est toujours inférieur à l'unité. S'il devenait égal à 1, on se trouverait dans le cas d'une simple solution, et la courbe OM deviendrait la droite OP, de coefficient angulaire β .

Si, maintenant, nous prenons comme variables, non plus $\frac{x}{m}$ et C_2 , mais les logarithmes de ces valeurs, l'expression logarithmique de la courbe précédente sera donnée par la relation :

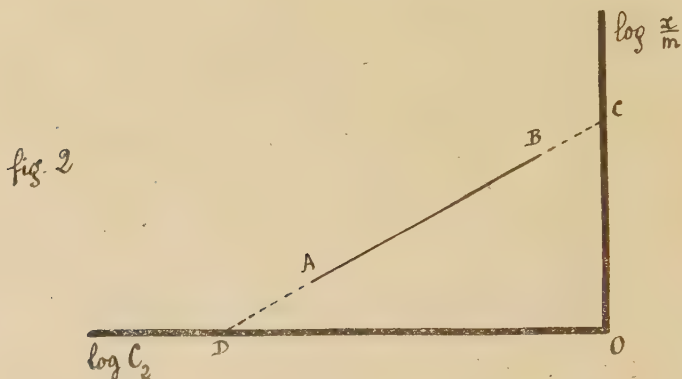
$$\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log C_2$$

équation linéaire de la forme

$$Y = ax + b$$

fournissant une droite telle que AB (fig. 2),

Le coefficient angulaire de la droite AB mesuré par $\frac{OC}{OD}$ donne la valeur de $\frac{1}{P}$. D'autre part, OC donne la valeur de $\log \beta$.



Lorsque la courbe logarithmique n'est pas rigoureusement une droite, l'auteur conseille d'opérer de la façon suivante, afin de pouvoir calculer les constantes β et $\frac{1}{P}$.

Les points déterminés par les expériences étant réunis par des portions de droites, on mesure l'angle que fait chacune d'elles avec l'axe des $\log C_2$. On peut ainsi calculer la valeur d'un angle moyen donnant la direction d'une droite auxiliaire. Il ne reste plus qu'à placer cette droite : à cet effet, à une distance moyenne de la droite auxiliaire aux points primitifs, on mène une parallèle qui donne la courbe

réelle d'absorption. Dans ces conditions on peut calculer les constantes.

Depuis 1906, de nouvelles formules ont été proposées, en particulier ces dernières années par le professeur J. Perrin (1). D'après ce savant, l'adsorption sur une paroi lisse, de surface connue, en milieu liquide ou gazeux, consiste dans la formation avec équilibre réversible d'une pellicule monomoléculaire revêtant partiellement la surface adsorbante. Cette façon de voir est d'ailleurs confirmée plus tard par les recherches de Bancelin (2) sur l'adsorption des corps dissous, le corps adsorbant étant des parois lisses de verre, de surface connue.

Nous n'avons pas cherché, dans ce travail, à voir si telle ou telle formule représentait mieux que telle ou telle autre le phénomène d'adsorption, mais seulement si, dans les cas envisagés au cours de cette étude, la règle pratique de Freundlich était ou non vérifiée.

Ceci posé, nous négligerons d'entrer dans une étude détaillée de la bibliographie générale de l'adsorption, pour nous arrêter simplement sur l'histoire de la fixation de l'iode et du brome par les charbons au sein de l'eau, et plus spécialement au sein des liquides organiques, purs ou mélangés, cette dernière partie faisant l'objet de l'étude qu'a bien voulu nous confier M. le professeur Lebeau.

La fixation de l'iode par le charbon, en milieu

1. J. Perrin, *Journal de Chimie physique*, t. 20, p. 508, 1923

2. Bancelin, *Journal de Chimie physique*, t. 22, p. 518, 1925.

aqueux, en présence d'iodure de potassium a été étudiée maintes fois, et tout dernièrement encore par P. Surun (1). Nous n'avons pas repris les expériences sur ce sujet, tous les auteurs étant d'accord pour affirmer que l'adsorption de l'iode dans ces conditions ne suit pas la règle de Freundlich.

Des recherches analogues ont aussi été effectuées sur cet halogène en solution dans divers milieux organiques. Parmi celles-ci, les premières à signaler sont celles de O. C. Minty Davis (2). Cet auteur, expérimentant sur l'iode en solution dans le benzène, le toluène, l'alcool et le chloroforme, à l'aide du charbon animal lavé, du charbon de sucre et du charbon de noix de coco lavé, dans diverses conditions de température, arrive aux conclusions suivantes :

1^o ... Lorsque l'on fait croître la quantité de charbon, la proportion d'iode fixée par gramme d'adsorbant diminue ;

2^o ... L'influence de la température est négligeable, ainsi que l'avait déjà montré Freundlich ;

3^o ... La fixation de l'iode par le charbon croît indéfiniment avec le temps, ce qui rendrait impraticable la formule

$$\frac{x}{m} = \beta C_2^{\frac{1}{p}}$$

proposée par Freundlich.

Nous reproduisons, ci-dessous, les résultats trouvés par Davis dans le cas du toluène, l'adsorption étant effectuée, à la température de 30°, pendant

1. P. Surun, Thèse Fac. Pharmacie, Paris, 1926.

2. M. Davis, *Journ. Chem. Soc. London*, t. 91, p. 1666, 1907.

des temps croissants, sur 100 cc. de solution $\frac{N}{10}$
d'iode avec 2 gr. de charbon animal.

TABLEAU I

Durée de contact	Iode fixé par gramme de charbon (en milligrammes)
5 minutes	229 mgr.
15 —	237 —
30 —	245 —
1 heure	265 —
2 —	293 —
5 —	299 —
24 —	315 —
2 jours	320 —
3 —	329 —
5 —	327 —
6 —	338 —
21 —	355 —
24 —	379 —

Davis attribue cette fixation continue de l'iode en fonction du temps à la succession de deux phénomènes distincts :

a) Une condensation presque instantanée de l'iode à la surface des charbons ;

b) Une diffusion très lente de l'iode à l'intérieur des pores des charbons qui expliquerait cette fixation continue de l'halogène.

Nous nous sommes étendus volontairement sur la troisième conclusion de Davis, car nous avons repris, au cours de notre étude, cette question de vitesse d'adsorption. Nous comparerons au moment voulu nos résultats avec les siens.

Quelques années plus tard, Schmidt (1), poursuivant les recherches qu'il avait entreprises longtemps auparavant (2), fait paraître un long mémoire sur l'adsorption. Cet auteur, se basant sur l'analogie existant entre l'état gazeux et l'état liquide (solution), après avoir supposé que la loi de Henry, valable approximativement pour l'adsorption des gaz, pouvait également l'être pour les solutions avec la même approximation, constate que, dans ce dernier cas, il existait une autre loi, et que le phénomène envisagé se laissait représenter par une expression exponentielle :

$$\frac{C_a^n}{C_b} = \text{Constante}$$

dans laquelle :

C_a est la quantité adsorbée,

C_b est la concentration finale de la solution,

n est une constante tirée des expériences.

Cette expression, ainsi que le fait remarquer l'auteur, est semblable à celle qu'avait donnée Freundlich en 1906, à savoir :

$$\frac{x}{m} = \beta C_2^{\frac{1}{p}}$$

Mais, ajoute Schmidt, lorsque la concentration initiale du corps dissous va en augmentant, l'adsorption croît également. Dès lors, ni l'expression exponentielle, ni la formule de Freundlich, ne peu-

1. Schmidt, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 74, p. 689, 1910.

2. Schmidt, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 15, p. 56, 1894.

vent donner la courbe d'adsorption entière. Elles ne pourront, tout au plus, que représenter le phénomène dans un intervalle assez restreint, car, suivant les concentrations initiales, n prend dans l'expression

$$\frac{C_a^n}{C_b} = \text{Constante}$$

les valeurs les plus différentes.

En 1894, cet auteur avait déjà étudié succinctement la fixation de l'iode en solution benzénique et alcoolique par le charbon animal lavé et le charbon de sang purifié de Merck. En 1910, aux deux précédents charbons, il adjoignit le charbon de sucre et étudia leur action sur l'iode au sein de l'alcool, du chloroforme et de l'éther acétique. De ses nombreuses expériences l'auteur tire les conclusions suivantes :

1° L'équilibre s'établit plus ou moins rapidement suivant les charbons employés ;

2° Si, une fois l'équilibre atteint, on dilue la solution par addition de dissolvant, l'équilibre rompu s'établit à nouveau, et cela d'autant plus vite que la dilution est plus forte ;

3° Si, au contraire, on concentre la solution, l'équilibre s'établit moins vite que dans le cas précédent, mais toutefois plus vite que si l'on faisait directement réagir le charbon sur la concentration finale désirée ;

4° Trouvant, comme Davis, que l'expression de Freundlich ne s'applique pas d'une manière satisfaisante aux cas étudiés, l'auteur propose une nouvelle formule plus adéquate à l'adsorption des corps dissous :

$$\log \frac{S}{S-x} - Ax = \frac{c a}{v}$$

dans laquelle :

S est le maximum d'adsorption ;

x est la quantité absorbée ;

a est la quantité initiale de corps dissous ;

v est le volume de la solution ;

A et c sont des constantes du charbon utilisé.

Quelques années plus tard, en 1920, N. Schilow et L. Lepin (1), puis, en 1925, N. Schilow et S. Pewsner (2), étudièrent la fixation de l'iode par le charbon au sein, non plus des liquides organiques purs, mais de leurs mélanges.

Ces divers auteurs, expérimentant sur l'iode, le bromure et l'iodure de potassium, le chlorure de calcium, etc..., en solution dans des mélanges tels que : eau-alcool, benzène-toluène, toluène-alcool, s'expriment ainsi :

« On ne peut *à priori* déterminer quelle sera la relation entre
« les quantités adsorbées de corps dissous et la composition des
« mélanges de dissolvants, les courbes obtenues étant indivi-
« duelles, spéciales pour chaque cas envisagé, et passant par un
« minimum compris entre les valeurs des adsorptions dans les
« dissolvants purs, constituant du mélange. »

Quant au brome, il n'a guère été envisagé au point de vue adsorption qu'à deux reprises : la première fois, par Freundlich, en 1907 (3), et plus tard, en 1920, par Kruyt et Van Duin (4). Ces deux

1. N. Schilow et L. Lepin, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 94, p. 23, 1920.

2. N. Schilow et S. Pewsner, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 118, p. 361, 1925.

3. Freundlich, *Zeit. f. physik. Chemie*, t. 59, p. 383, 1907.

4. Kruyt et Van Duin, *Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, t. 39, p. 679, 1920.

auteurs étudient la fixation du brome en solution aqueuse ; les essais de Freundlich sont faits à 0°, en flacons noircis, le corps adsorbant étant le charbon de sang de Merck. Dans ces conditions, la courbe d'adsorption est régulière et régie par l'expression exponentielle énoncée par le même auteur.

De leur côté, Kruyt et Van Duin, utilisant la norite, montrent que si leur agent adsorbant possède vis-à-vis du brome un pouvoir de fixation inférieur à celui du charbon de sang de Merck, il n'en fournit pas moins des isothermes d'adsorption régulières ainsi que le prouve le tableau suivant :

TABLEAU II

Quantité de norite employée	Concentrations initiales en millimolécules	Concentrations finales en millimolécules	Logarithmes des concentrations finales (1)	Quantités adsorbées en millimolécules	Logarithmes des quantités adsorbées
1,002	12,2818	1,8761	0,27323	10,406	1,0164
1,001	9,8254	0,8894	1,94910	8,936	0,9507
1,002	7,3691	0,1320	1,12057	7,237	0,8587
1,002	4,9127	0,0080	3,91908	4,904	0,6897

Il résulte de ce rapide exposé que les différentes solutions données à la question de l'adsorption de l'iode par les charbons au sein des dissolvants organiques, tant au point de vue vitesse, qu'adsorption proprement dite, contiennent bien des imprécisions.

D'autre part, on a pu remarquer que la fixation par les charbons du brome en solution dans les

1. Les caractères gras représentent des caractéristiques négatives.

liquides organiques n'avait pas été jusqu'ici envisagée. Nous nous sommes efforcé, dans cette étude, de combler quelques-unes de ces lacunes.

Avant d'aborder l'exposé de cette thèse, qui a été exécutée au Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris, nous tenons à exprimer à notre Maître, M. le Professeur Lebeau, nos sentiments de vive gratitude pour l'accueil si bienveillant que nous avons trouvé dans son laboratoire, et l'indulgent intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Nous prions aussi M. Courtois, chef du Laboratoire de Pharmacie chimique, d'agréer notre profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il nous a constamment prodigués au cours de notre étude.

L'ensemble des recherches que nous avons poursuivies au cours de ce travail peut se grouper dans les cinq chapitres suivants :

CHAPITRE PREMIER. — Influence du temps sur la fixation de l'iode par le charbon au sein des liquides organiques.

CHAPITRE II. — Etude de l'adsorption de l'iode par le charbon au sein des liquides organiques purs. Vérification de la loi de Freundlich.

CHAPITRE III. — Etude de l'adsorption de l'iode en solution dans quelques mélanges de dissolvants organiques.

CHAPITRE IV. — Etude de l'adsorption du brome en solution

dans quelques liquides organiques purs et mélangés. Vérification de la loi de Freundlich.

CHAPITRE V. — Etude de l'adsorption de quelques sels halogénés par les charbons, en milieu aqueux, alcoolique et hydroalcoolique.

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE DU TEMPS SUR L'ADSORPTION DE L'IODE PAR LES CHARBONS AU SEIN DE QUELQUES DISSOLVANTS ORGANIQUES

I. — Désignation des charbons employés.

Les charbons que nous avons utilisés dans nos expériences sont deux charbons végétaux de même origine, activés par imprégnation au chlorure de zinc :

a) Une première partie de ce charbon, légèrement concassé, est traitée par l'acide chlorhydrique à 5 % bouillant, pendant 2 heures, puis lavée à l'eau distillée jusqu'à complète disparition des chlorures. Après dessiccation à l'étuve, on la réduit en poudre passant au tamis 45 (désignation ancienne : 120). Cette poudre rigoureusement homogénéisée est séchée à nouveau et enfermée dans un flacon bien sec. Nous donnerons à cette partie le nom de **charbon 1**.

b) Une deuxième fraction du même charbon primitif est recalcinée au four à moufle à 900° durant 4 heures, en cassette de terre réfractaire lutée. Après refroidissement, ce charbon est lavé à l'acide

chlorhydrique, à l'eau distillée, séché, pulvérisé, tamisé, homogénéisé comme ci-dessus. Nous appellerons cette fraction le **charbon 2**.

Ces charbons qui ont toujours été employés secs, répondaient aux caractéristiques suivantes :

	Charbon 1	Charbon 2
C =	90,5 %	95,5 % °
H =	1,9 %	0,35 %
Cendres (SiO ₂) =	0,870 %	0,875 %

II. — Vitesse d'adsorption.

Afin de vérifier l'opinion émise par Davis en 1907 (1), nous avons voulu déterminer la vitesse de fixation de l'iode par nos charbons dans les liquides organiques qui nous serviront ultérieurement pour l'étude de l'adsorption proprement dite. Voici notre mode opératoire :

« On agite 50 cc. de solution d'iode de concentration choisie avec 0 gr. 25 de charbon sec pendant des temps croissants, et on détermine dans chaque cas, sur 20 cc. de filtrat, les quantités d'iode fixé, à l'aide de solutions titrées d'hyposulfite de sodium. »

Nous rassemblons dans le tableau III le résultat de nos expériences :

1. Voir p. 12.

TABLEAU III

Nature des dissolvants	Concentrations initiales en molécules grammes	Nature du charbon employé	Quantité d'iode fixé (en milligr.) par gramme de charbon sec, la durée d'agitation étant :									
			5 minutes	15 minutes	30 minutes	1 heure	2 heures	4 heures	6 heures	15 jours	1 mois	
Alcool méthylique	M $\frac{25}{25}$	1	340,36	342,90	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
— éthylique	M $\frac{25}{25}$	1	345,44	350,52	id.	id.	id.	id.	id.	id.	353,06	358,44
— —	M $\frac{10}{10}$	2	598,20	609, 6	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
— propylique	M $\frac{50}{50}$	2	322,58	325,42	327,66	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
— isopropylique	M $\frac{25}{25}$	1	396,24	401,32	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
— butylique	M $\frac{25}{25}$	2	508,00	513,08	518,46	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
— isobutylique	M $\frac{25}{25}$	2	528,32	538,48	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
— isoamylique	M $\frac{25}{25}$	1	487,68	490,22	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
Benzène	M $\frac{10}{10}$	1	330,20	337,82	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
Toluène	M $\frac{10}{10}$	2	889,0	914,4	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
— d'après Davis).	N $\frac{10}{10}$	animal	229,0	237,0	245	265	293	299 (5 h.)	id.	id.	920,75	920,75
Xylène O	M $\frac{25}{25}$	1	502,92	508,0	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
Chloroforme	M $\frac{25}{25}$	1	345,44	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
Tétrachlorure de C.	M $\frac{10}{10}$	2	736,6	742,95	749,30	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
—	M $\frac{25}{25}$	1	441,48	446,56	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»	»
—	M $\frac{50}{50}$	1	289,56	292,40	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.

Ce tableau montre que l'adsorption de l'iode par les charbons considérés au sein des liquides organiques, est rapidement totale, contrairement à ce qu'avait observé Davis. En effet la fixation de l'halogène a été complète, dans tous les cas, après une agitation d'une demi-heure au maximum.

S'il a été remarqué qu'il pouvait survenir, à la longue, quelques changements dans les concentrations finales observées après 30 minutes d'agitation, c'est qu'il s'était produit, avec le temps, une action de l'iode sur les dissolvants envisagés, ainsi que nous l'a prouvé la réaction légèrement acide que possédaient ces solutions après leur décoloration à l'hyposulfite de sodium.

Dans ces conditions, l'adsorption étant démontrée totale après 1/2 heure d'agitation au maximum, nous avons dans tous nos essais ultérieurs, déterminé celle-ci après trente minutes d'agitation mécanique.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE L'IODE EN SOLUTION DANS QUELQUES LI- QUIDES ORGANIQUES PURS. — VÉRIFI- CATION DE LA RÈGLE DE FREUNDLICH

Dans toutes nos expériences les charbons ont été utilisés à l'état sec. La quantité de corps adsorbant mise en jeu a été constante (0 gr. 25) ; seules les teneurs en iode des solutions ont varié.

Nos déterminations ont porté sur les concentra-
tions initiales en halogène suivantes :

$$\frac{M}{10}, \frac{M}{25}, \frac{M}{50}, \frac{M}{75}, \frac{M}{100}$$

obtenues en partant d'une solution primitive $\frac{M}{10}$
(12 gr. 7 d'iode dans 1.000 cc. de liquide) et en opérant comme suit :

40 cc. de solution	$\frac{M}{10}$	+ 60 cc. de dissolvant	=	100 cc. de solution	$\frac{M}{25}$
20 cc.	id.	+ 80 cc.	id.	=	id.
					$\frac{M}{50}$
13 cc. 33	id.	+ 86 cc. 67	id.	=	id.
					$\frac{M}{75}$
10 cc.	id.	+ 90 cc.	id.	=	id.
					$\frac{M}{100}$

Dans le chapitre I nous avons démontré que la

durée d'agitation nécessaire à la complète fixation de l'iode sur le charbon était de 30 minutes.

Ce fait étant bien établi, nous avons alors étudié l'adsorption de l'iode en solution dans les différents liquides organiques aux concentrations indiquées plus haut, notre mode opératoire ayant été constamment le suivant :

On agite mécaniquement 50 cc. de solution de concentration déterminée avec 0 gr. 25 de charbon sec, pendant 30 minutes, dans un flacon bouché émeri.

L'adsorption terminée, le charbon est séparé de la liqueur par filtration sur coton, en écartant le plus possible les causes d'évaporation. Dans ces conditions, le titre en iode de la solution n'est nullement influencé. On pourrait de même éliminer le charbon du milieu par centrifugation.

Cependant, à notre mode de filtration ordinaire, nous avons préféré, lorsque nous utilisons des dissolvants à point d'ébullition relativement bas (sulfure de carbone, chloroforme, chlorure d'éthylène, etc...), employer le dispositif suivant où les chances d'évaporation sont minimales et qui nous a donné entière satisfaction.

L'appareil utilisé se compose de 4 parties :

1° Un flacon émeri ordinaire A, dans lequel se fera l'agitation de 30 minutes du charbon et de la solution d'iode envisagée ;

2° Un tube de verre B d'un diamètre interne de 6 à 8 millimètres, d'une longueur de 8 à 10 centi-

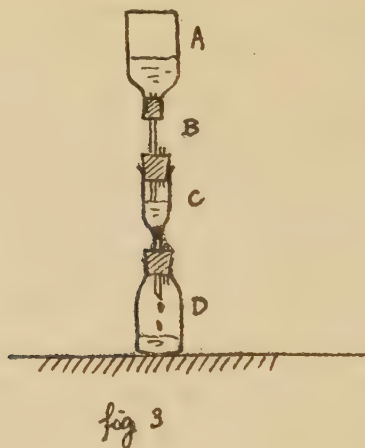
mètres, muni à ses deux extrémités de bouchons paraffinés dont l'un comporte un 2^e tube de verre effilé ainsi que l'indique la figure ;

3^o Un tube à entonnoir C garni d'un tampon de coton qui assurera la filtration du liquide, porteur d'un bouchon pourvu également d'un tube de verre effilé.

4^o Un flacon D où l'on recueille le filtrat.

Ceci posé, voici comment nous avons opéré :

Pendant que le flacon émeri A est à l'agitateur



mécanique, on assemble les parties B, C et D. Lorsque l'agitation est terminée, on enlève au flacon A le bouchon de verre et on le remplace par le bouchon de liège resté libre à l'extrémité des parties assemblées B, C et D. Ceci fait, on retourne l'ensemble de l'appareil de 180°; le liquide contenu dans A s'écoule par le tube B, vient filtrer sur le tampon

de coton dans la partie C et la liqueur séparée du charbon est recueillie en D (fig. 3).

Les tubes effilés dont nous avons parlé plus haut servent pour le passage de l'air. Remarquons, en outre, qu'il se produit en C un niveau constant pendant tout l'écoulement du liquide.

Quel que soit le mode de filtration adopté, le dosage de l'iode restant en solution a été fait volumétriquement sur 2 fois 20 cc. de filtrat, à l'aide de solutions titrées d'hyposulfite de sodium, *correspondantes aux concentrations initiales de l'iode*. Nous avons ainsi pu, par différence, évaluer la quantité d'halogène fixée par le charbon.

Notons également que la burette dont nous nous sommes servi était vérifiée, qu'elle fournissait des gouttes assez fines pour permettre d'apprécier le $\frac{1}{4}$ du dixième de cc., et qu'enfin les lectures ont toujours été faites entre les mêmes limites.

Le chapitre que nous allons étudier comporte 3 parties :

- A. — Adsorption de l'iode en solution dans quelques alcools de la série acyclique.
- B. — Adsorption de l'iode en solution dans divers dérivés chlorés du méthane et de l'éthane.
- C. — Adsorption de l'iode en solution dans différents carbures aromatiques.

Dans les tableaux qui suivent, nous appellerons C_1 et C_2 respectivement les concentrations initiales et finales de l'iode en solution, celles-ci étant exprimées en molécule-gramme (M). Dans les chiffres

ogarithmiques, les caractères gras représentent des caractéristiques négatives.

Enfin, dans nos graphiques, il sera aisé de différencier les courbes relatives aux charbons 1 ou 2, le mode de représentation adopté étant le suivant :

Charbon 1 —————
Charbon 2

A. — Adsorption de l'iode en solution dans différents alcools de la série acyclique.

Les différents alcools dont nous nous sommes servi dans nos expériences, ont tous été rectifiés avant leur emploi. Nous avons vérifié que leur action chimique sur l'halogène était nulle pendant une durée au moins égale à celle de nos essais.

Voici rassemblés, dans les tableaux suivants, les résultats de nos déterminations ainsi que les éléments nécessaires à la construction des courbes d'adsorption de l'iode par les charbons, au sein des liquides étudiés dont nous donnons ci-après les caractéristiques

	Densités	Points d'ébullition (760°)
Alcool méthylique	0,821 ₁₅ ⁰	66°
— éthylique (95°)	0,816 ₁₅ ⁰	78°
— propylique normal	0,801 ₂₅ ⁰	97°
— isopropylique	0,791 ₁₅ ⁰	83°
— butylique primaire norm.	0,810 ₂₀ ⁰	115°
— isobutylique	0,805 ₂₀ ⁰	108°
— isoamylique	0,818 ₁₅ ⁰	130°

Pour chaque courbe nous avons déterminé 5 points, sauf dans le cas de l'alcool éthylique où nous avons ajouté ceux correspondant à $\frac{M}{2}$ et $\frac{M}{200}$.

TABLEAU IV

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log \frac{x}{m}$ (millimo- lécules)	Constantes
1° Alcool méthylique.								
CHARBON 1 (courbe 1, fig. 4)	0,1	6,4	0,0032	3,50515	172,72	1,36	0,13354	$\beta = 9,333$ $\frac{1}{\beta} = 0,334$ $\frac{1}{p}$
	0,0133	8,00	0,00533	3,72673	203,16	1,60	0,20412	
	0,02	10,2	0,0102	2,00860	248,92	1,96	0,29226	
	0,04	13,25	0,0265	2,42325	342,90	2,70	0,43136	
	0,1	16,15	0,08075	2,90314	488,95	3,85	0,58546	
CHARBON 2 (courbe A, fig. 4)	0,01	4,2	0,0021	3,32222	200,66	1,58	0,19826	$\beta = 10,47$ $\frac{1}{\beta} = 0,309$ $\frac{1}{p}$
	0,0133	5,8	0,00386	3,58659	240,406	1,89	0,27649	
	0,02	8,1	0,0081	3,90849	302,26	2,38	0,37658	
	0,04	11,8	0,0236	2,37291	416,56	3,28	0,51587	
	0,1	15,3	0,0765	2,88366	596,90	4,7	0,67210	
2° Alcool éthylique.								
CHARBON 1 (courbe 2, fig. 4) (courbe 1, fig. 7)	0,005	2,90	0,000725	4,86034	108,585	0,855	1,93197	$\beta = 8,913$ $\frac{1}{\beta} = 0,322$ $\frac{1}{p}$
	0,01	6,2	0,0034	3,49136	175,26	1,38	0,13988	
	0,0133	7,7	0,005132	3,71029	208,239	1,639	0,21458	
	0,02	10,00	0,01	2,00000	254,000	2,00	0,30103	
	0,04	13,1	0,0262	2,41830	350,52	2,76	0,44091	
CHARBON 2 (courbe B, fig. 4) (courbe A, fig. 7)	0,1	16,00	0,080	2,90309	508,00	4,0	0,60206	$\beta = 10,84$ $\frac{1}{\beta} = 0,308$ $\frac{1}{p}$
	0,5	18,6	0,465	1,66745	889,00	7,0	0,84510	
	0,005	1,45	0,0003625	4,55955	117,7925	0,9275	1,96731	
	0,01	4,1	0,00205	3,31175	201,93	1,59	0,20140	
	0,0133	5,5	0,00366	3,56348	245,485	1,93	0,28556	
	0,02	7,8	0,0078	3,89209	309,88	2,44	0,38739	$\beta = 10,84$ $\frac{1}{\beta} = 0,308$ $\frac{1}{p}$
	0,04	11,5	0,023	2,36173	431,80	3,40	0,53148	
	0,1	15,2	0,076	2,88081	609,60	4,8	0,68124	
	0,5	18,3	0,4575	1,66039	1079,50	8,5	0,92942	

TABLEAU V

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
3° Alcool propylique normal.								
CHARBON 1 (courbe 3, fig. 4)	0,01	5,75	0,002875	3,45864	180,975	1,425	0,45381	$\beta = 11,22$ $\frac{1}{p} = 0,353$
	0,0133	7,2	0,004788	3,68015	216,662	1,706	0,23045	
	0,02	9,3	0,0093	3,96848	271,78	2,14	0,33041	
	0,04	12,3	0,0246	2,39094	391,16	3,08	0,48855	
	0,1	15,4	0,077	2,88649	584,2	4,6	0,66276	
CHARBON 2 (courbe C, fig. 4)	0,01	3,7	0,00185	3,26717	207,4	1,63	0,21219	$\beta = 43,335$ $\frac{1}{p} = 0,332$
	0,0133	5,0	0,00333	3,52244	253,95	2,00	0,30103	
	0,02	7,1	0,0071	3,85126	327,66	2,50	0,41162	
	0,04	10,8	0,0216	2,33445	464,82	3,66	0,56585	
	0,1	14,5	0,0725	2,86034	698,5	5,5	0,74036	
4° Alcool isopropylique.								
CHARBON 1 (courbe 4, fig. 4)	0,01	5,6	0,028	3,44716	182,88	1,44	0,45836	$\beta = 11,885$ $\frac{1}{p} = 0,358$
	0,0133	7,00	0,004655	3,66792	219,71	1,73	0,23805	
	0,02	9,10	0,0091	3,95904	276,86	2,18	0,33846	
	0,04	12,1	0,0242	2,33882	401,32	3,16	0,49969	
	0,1	15,2	0,0760	2,88081	609,60	4,8	0,68124	
CHARBON 2 (courbe D, fig. 4)	0,01	3,6	0,00180	3,25527	208,28	1,64	0,21484	$\beta = 14,125$ $\frac{1}{p} = 0,343$
	0,0133	4,9	0,0032585	3,513015	255,28	2,01	0,30320	
	0,02	6,9	0,0069	3,83885	332,74	2,62	0,41830	
	0,04	10,5	0,0210	2,32222	482,6	3,8	0,57978	
	0,1	14,2	0,0710	2,85126	736,6	5,8	0,76343	

TABLEAU VI

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
5° Alcool butylique normal.								
CHARBON 1 (courbe 5, fig. 4)	0,01	5,35	0,0026575	3,42732	186,055	1,465	0,16584	$\beta = 14,425$ $\frac{1}{p} = 0,383$
	0,0133	6,7	0,004455	3,64885	225,171	1,773	0,24871	
	0,02	8,5	0,0085	3,92942	292,1	2,30	0,36173	
	0,04	11,6	0,0232	2,36549	426,72	3,36	0,52634	
	0,1	14,8	0,0740	2,86923	660,4	5,2	0,71600	
CHARBON 2 (courbe E, fig. 4)	0,01	3,4	0,0017	3,23045	210,82	1,66	0,22014	$\beta = 16,985$ $\frac{1}{p} = 0,365$
	0,0133	4,7	0,00313	3,49554	259,0	2,04	0,30963	
	0,02	6,5	0,0065	3,81291	342,9	2,70	0,43136	
	0,04	9,8	0,0196	2,29226	518,16	4,08	0,61066	
	0,1	13,7	0,0685	2,83569	800,1	6,3	0,79934	
6° Alcool isobutylique.								
CHARBON 1 (courbe 6, fig. 4)	0,01	5,1	0,00255	3,40654	189,23	1,49	0,17319	$\beta = 16,22$ $\frac{1}{p} = 0,400$
	0,0133	6,4	0,004256	3,62900	229,87	1,81	0,25768	
	0,02	8,15	0,00815	3,91116	300,99	2,37	0,37475	
	0,04	11,2	0,0224	2,35024	320,04	3,52	0,54654	
	0,1	14,4	0,0720	2,85733	711,2	5,6	0,74819	
CHARBON 2 (courbe F, fig. 4)	0,01	3,3	0,00165	3,21748	212,09	1,67	0,22272	$\beta = 18,84$ $\frac{1}{p} = 0,379$
	0,0133	4,5	0,0029925	3,476035	262,382	2,066	0,31513	
	0,02	6,4	0,0064	3,80618	345,44	2,72	0,43457	
	0,04	9,4	0,0188	2,27416	538,48	4,24	0,62737	
	0,1	13,3	0,0665	2,82282	850,90	6,7	0,82607	

TABLEAU VII

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- moles	$\log \frac{x}{m}$ (milli- moles)	Constantes
CHARBON 1 (courbe 7, fig. 4)	0,01	4,6	0,0023	3,36173	195,58	4,54	0,17752	$\beta = 19,953$ $\frac{1}{p} = 0,42$
	0,0133	5,85	0,0039	3,59106	239,55	4,88	0,27416	
	0,02	7,5	0,0075	3,87506	317,50	2,50	0,39794	
	0,04	10,35	0,0207	2,31597	490,220	3,86	0,58659	
	0,1	13,7	0,0685	2,83569	800,10	6,3	0,79934	
CHARBON 2 (courbe 6, fig. 4)	0,01	3,0	0,0015	3,17609	215,90	4,70	0,23045	$\beta = 22,387$ $\frac{1}{p} = 0,38$
	0,0133	4,0	0,0026	3,41497	270,88	2,13	0,32838	
	0,02	5,7	0,0057	3,75587	363,22	2,86	0,45637	
	0,4	8,6	0,0472	2,23559	579,12	4,44	0,64738	
	0,1	12,5	0,0625	2,79588	952,50	7,5	0,87506	

7° Alcool isoamylique.

Cette étude systématique de la fixation de l'iode par les charbons, au sein des différents alcools saturés depuis C_1 jusqu'à C_5 inclus, nous permet de déduire les conclusions suivantes :

1° En portant en abscisses les $\log C_x$, en ordonnées les $\log \frac{x}{m}$, on constate que la courbe obtenue avec un charbon, quel que soit l'alcool employé, est une droite. L'adsorption de l'iode par le charbon au sein des alcools suit donc la règle de Freundlich, et ceci, dans un intervalle de concentration susceptible d'être rencontré dans la pratique ;

2° Si nous comparons les pouvoirs adsorbants d'un même charbon vis-à-vis de l'iode suivant les alcools utilisés, nous remarquons qu'il y a une progression très nette lorsque l'on passe d'un alcool en C^n à un alcool en C_{n+1} ;

3° En outre, dans le cas de deux alcools isomères (propylique et isopropylique, butylique et isobutylique), on constate que la quantité d'halogène fixée est d'autant plus élevée que, toutes choses égales d'ailleurs, le dissolvant a un point d'ébullition plus bas et une densité plus faible ;

4° Il semble donc qu'il doit exister une relation que nous n'avons pu mettre en évidence, entre les quantités d'iode fixées par le charbon, d'une part, et les poids moléculaires, densités et points d'ébullition des liquides envisagés d'autre part, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU VIII

Nature des dissolvants	Poids molé- culaires	Densités	Points d'ébulli- tion P. 760 m.	Solubilité de l'iode (en gr. dans 100 cc. de liquide)	Nature du charbon	Iode adsorbé (en millimolécules) les concentrations initiales exprimées en molécules-grammes étant :				
						M 25	M 25	M 50	M 75	M 100
Alcool méthylique	32	0,821 ₁₅ °	66°	13,081	1	3,85	2,70	1,96	1,60	1,36
— éthylique 95°	46	0,816 ₁₅ °	78°	14,097	2	4,7	3,28	2,38	1,89	1,58
— propylique	60	0,801 ₂₅ °	97°	18,199	1	4,0	2,76	2,00	1,639	1,38
— isopropylique	60	0,791 ₁₅ °	83°	25,40	2	4,8	3,40	2,44	1,93	1,59
— butylique	74	0,810 ₂₀ °	115°	13,335	1	4,6	3,08	2,14	1,706	1,425
— isobutylique	74	0,805 ₂₀ °	108°	10,668	2	5,5	3,66	2,58	2,00	1,63
— isoamylique	88	0,818 ₁₅ °	130°	12,476	1	4,8	3,16	2,18	1,73	1,44
					2	5,8	3,8	2,62	2,01	1,64
					1	5,2	3,36	2,30	1,773	1,465
					2	6,3	4,08	2,70	2,04	1,66
					1	5,6	3,52	2,37	1,81	1,49
					2	6,7	4,24	2,72	2,066	1,67
					1	6,3	3,86	2,50	1,88	1,54
					2	7,5	4,44	2,86	2,13	1,70

5° D'autre part, si nous rassemblons, par charbon, les courbes d'adsorption obtenues avec les différents alcools envisagés, nous constatons que les droites obtenues, prolongées, sont toutes concourantes (fig. 4).

Si nous appelons P_1 et P_2 les points de rencontre de ces droites relatives aux charbons 1 et 2, nous pouvons dire que P_1 ou P_2 est un point qui figure sur la courbe d'adsorption de l'iode en solution dans un alcool quelconque en C_n suivant qu'il s'agit du charbon 1 ou 2.

Dès lors, P_1 et P_2 étant définis par leurs coordonnées logarithmiques, apparaissent comme des constantes des charbons envisagés :

$$P_1 = \begin{cases} \log \frac{x}{m} = \bar{1},81 \\ \log C_2 = \bar{4},48 \end{cases} \quad P_2 \begin{cases} \log \frac{x}{m} = \bar{1},913 \\ \log C_2 = \bar{4},38 \end{cases}$$

Il s'ensuit dès lors la conclusion pratique suivante : pour tracer la courbe d'adsorption par le charbon 1 ou 2 de l'iode en solution dans un alcool saturé en C_n (n étant quelconque) il suffira de déterminer par l'expérience un 2° point de la courbe et de joindre par une droite le point obtenu à P_1 ou P_2 suivant le charbon utilisé.

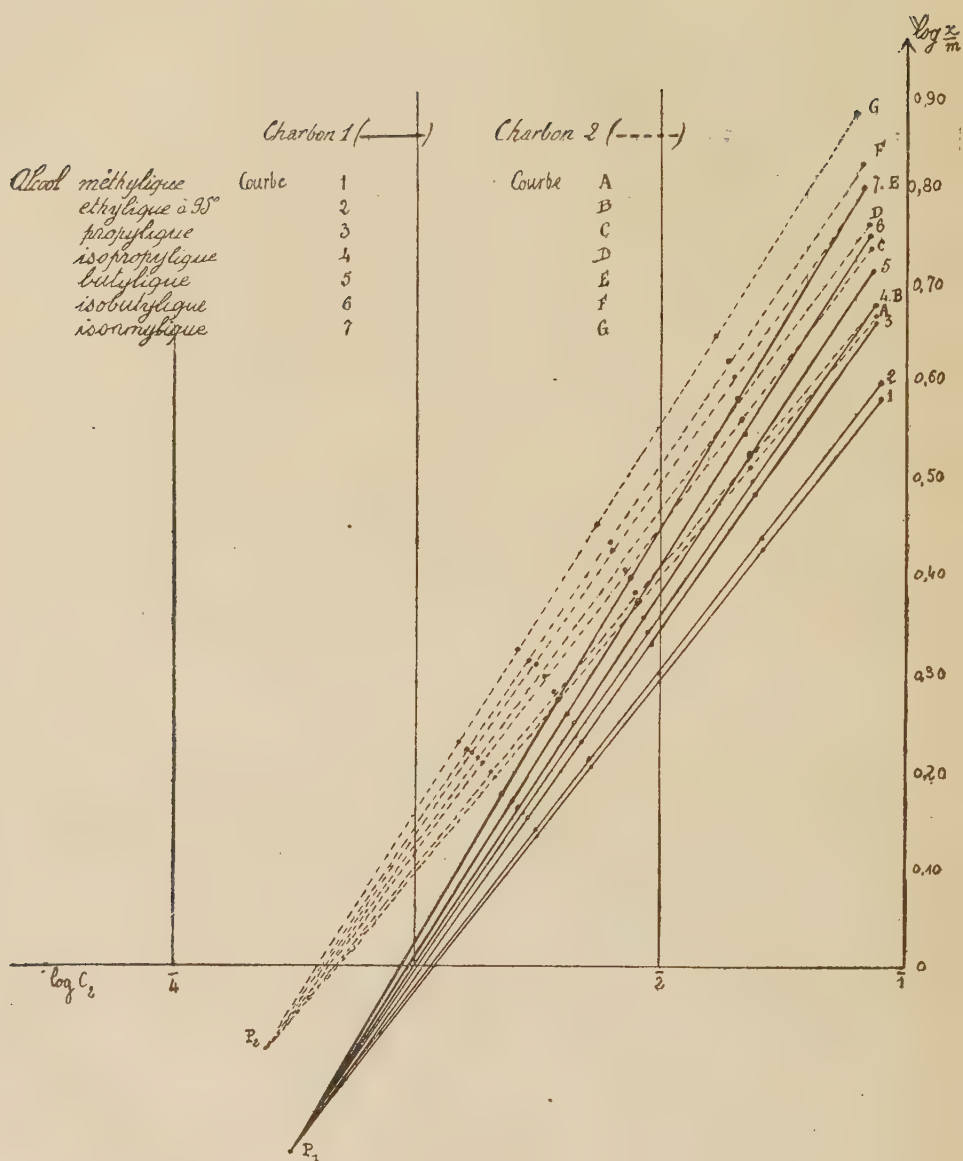


Fig. 4

Courbe d'adsorption de l'iode en solution dans quelques alcools de la série acyclique.

B. — Adsorption de l'iode en solution dans quelques carbures chlorés saturés.

Les différents liquides que nous avons utilisés comme dissolvants répondaient aux constantes suivantes :

	Densité à 0°	Temp. ébullition (76°)
1° Chlorure d'éthylène	1,280	84° ₂
2° Chlorure d'éthylidène	1,204	57° ₅
3° Chloroforme	1,521	61° ₀
4° Tétrachlorure de carbone ..	1,632	78° ₀
5° Tétrachloréthane	1,582	145°
6° Pentachloréthane	1,709	158° ₅

Tous ces dissolvants, pour arriver à un tel état de pureté, ont été soit simplement rectifiés, soit desséchés sur chlorure de calcium et rectifiés, soit encore, et c'est le cas du tétrachloréthane qui possédait une réaction fortement acide, neutralisés par une faible solution de carbonate de sodium, puis lavés, desséchés et enfin rectifiés.

Parfois aussi, nous avons pu constater avec plaisir que l'industrie française pouvait livrer des produits purs et nous sommes heureux de venir remercier ici la Société chimique des Usines du Rhône qui nous a fourni gracieusement pour nos expériences, des produits d'une extrême pureté.

Nous donnons dans les tableaux suivants, les éléments nécessaires pour la construction des courbes d'adsorption dans l'iode en solution dans les liquides cités plus haut.

TABLEAU IX

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\log \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
1° Chlorure d'éthylène.								
CHARBON 1 (courbe 1, fig. 5)	0,01 0,0138 0,02 0,04 0,1	6,6 8,5 10,7 14,0 16,75	0,0038 0,0056525 0,0107 0,028 0,08375	3,51851 3,75224 2,02938 2,44716 2,92298	170,18 194,31 236,22 304,8 412,75	1,34 1,53 1,86 2,4 3,25	0,42710 0,418469 0,26951 0,38024 0,51188	$\beta = 6,31$ $\frac{1}{p} = 0,27$
CHARBON 2 (courbe A, fig. 5)	0,01 0,0133 0,02 0,04 0,1	3,6 5,4 8,2 12,35 16,0	0,0018 0,003591 0,0082 0,0247 0,080	3,25527 3,55522 3,91381 2,39270 2,90309	208,28 247,142 299,72 388,62 508,00	1,64 1,946 2,36 3,06 4,0	0,21484 0,28914 0,37291 0,48572 0,60206	$\beta = 7,08$ $\frac{1}{p} = 0,293$
2° Chlorure d'éthylidène.								
CHARBON 1. (courbe 2, fig. 5)	0,01 0,0133 0,02 0,04 0,1	6,3 8,2 10,3 13,6 16,5	0,00315 0,005453 0,0103 0,0272 0,0825	3,49831 3,73664 2,01284 2,43457 2,91645	173,99 199,39 246,38 325,12 444,5	1,37 1,57 1,94 2,56 3,5	0,43672 0,419590 0,28780 0,40824 0,54407	$\beta = 7,08$ $\frac{1}{p} = 0,29$
CHARBON 2 (courbe B, fig. 5)	0,01 0,0133 0,02 0,04 0,1	3,4 5,2 7,9 12,00 15,7	0,0017 0,003458 0,0079 0,0240 0,0785	3,23045 3,53782 3,89763 2,38021 2,89487	210,82 250,19 307,34 406,40 546,10	1,66 1,97 2,42 3,20 4,3	0,22011 0,29447 0,38382 0,50515 0,63347	$\beta = 7,945$ $\frac{1}{p} = 0,25$

TABLEAU X

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
3° Chloroforme.								
CHARBON 1 (courbe 3, fig. 5)	0,01	6,00	0,0030	3,47712	177,80	1,40	0,14613	$\beta = 8,414$
	0,0133	7,7	0,00513	3,71012	208,239	1,64	0,21484	
	0,02	9,9	0,0099	3,99564	256,54	2,02	0,30535	$\alpha = 0,3083$
	0,04	13,2	0,0264	2,42160	345,44	2,72	0,43457	$\frac{1}{p}$
	0,1	16,15	0,08075	2,90714	488,95	3,85	0,58546	p
CHARBON 2 (courbe 6, fig. 5)	0,01	3,3	0,00165	3,21748	242,09	1,67	0,22272	
	0,0133	4,9	0,00326	3,51322	255,27	2,01	0,30320	$\beta = 9,441$
	0,02	7,45	0,00745	3,87216	318,77	2,51	0,39967	$\alpha = 0,2708$
	0,04	11,45	0,0229	2,35984	434,34	3,42	0,53403	$\frac{1}{p}$
	0,1	15,3	0,0765	2,88360	596,90	4,7	0,67210	p
4° Tétrachlorure de carbone.								
CHARBON 1 (courbe 7, fig. 5)	0,01	5,2	0,0026	3,41497	187,96	1,48	0,17026	$\beta = 13,19$
	0,0133	6,6	0,004389	3,64237	226,822	1,786	0,25188	
	0,02	8,5	0,0085	3,92942	292,10	2,30	0,36173	$\alpha = 0,370$
	0,04	11,8	0,0236	2,37291	416,56	3,28	0,51587	$\frac{1}{p}$
	0,1	15,0	0,075	2,87506	635,00	5,0	0,69897	p
CHARBON 2 (courbe 6, fig. 5)	0,01	3,1	0,00155	3,19033	214,63	1,69	0,22789	$\beta = 14,455$
	0,0133	4,4	0,002926	3,46627	262,41	2,08	0,31806	
	0,02	6,55	0,00655	3,81624	341,63	2,69	0,42975	$\alpha = 0,331$
	0,04	10,25	0,0205	2,31175	495,30	3,90	0,59106	$\frac{1}{p}$
	0,1	14,1	0,0705	2,84819	749,30	5,9	0,77085	p

TABLEAU XI

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\frac{x}{m}$ log. — m (milli- molécules)	Constantes
5° Tétrachloréthane.								
CHARBON 1 (courbe 8, fig. 5)	0,04 0,0133 0,02 0,04 0,1	4,9 6,2 7,9 11,0 14,3	0,00245 0,004123 0,0079 0,022 0,0715	3,38917 3,61521 3,89763 2,34242 2,85431	191,77 233,68 307,34 457,2 724,9	1,51 1,84 2,42 3,6 5,7	0,47898 0,26482 0,38382 0,55630 0,75587	$\beta = 15,49$ $\frac{1}{\beta} = 0,38$ p
CHARBON 2 (courbe H, fig. 5)	0,01 0,0133 0,02 0,04 0,1	3,1 4,25 6,25 9,8 13,6	0,00155 0,002826 0,00625 0,0196 0,068	3,19033 3,45117 3,79388 2,29226 2,83251	214,63 266,70 349,25 518,16 812,80	1,69 2,40 2,75 4,08 6,4	0,22789 0,32222 0,43937 0,61066 0,80618	$\beta = 15,85$ $\frac{1}{\beta} = 0,343$ p
6° Pentachloréthane.								
CHARBON 1 (courbe 9, fig. 5)	0,01 0,0133 0,02 0,04 0,1	4,6 5,9 7,45 10,5 13,8	0,0023 0,0039235 0,00745 0,021 0,069	3,36173 3,59367 3,87216 2,32222 2,83885	195,58 238,76 318,77 482,6 787,4	1,54 1,88 2,51 3,80 6,2	0,48752 0,27416 0,39967 0,57978 0,79239	$\beta = 17,78$ $\frac{1}{\beta} = 0,40$ p
CHARBON 2 (courbe I, fig. 5)	0,01 0,0133 0,02 0,04 0,1	3,0 4,1 6,0 9,4 13,2	0,0015 0,0027265 0,006 0,0188 0,066	3,17609 3,43556 3,77815 2,27416 2,81954	215,9 269,24 355,60 538,48 863,60	1,70 2,12 2,8 4,24 6,8	0,23045 0,32634 0,44716 0,62737 0,83251	$\beta = 17,78$ $\frac{1}{\beta} = 0,359$ p

De cette étude de l'adsorption de l'iode au sein des dérivés chlorés saturés nous pouvons tirer les mêmes conclusions que dans le cas des alcools, à savoir :

1° La fixation de l'iode par les charbons dans les dissolvants envisagés est parfaitement régie par la règle de Freundlich (fig. 5) ;

2° Le charbon 2 conserve, dans cette série de liquides chlorés, sa supériorité sur le charbon 1 ;

3° Il semble devoir exister une relation entre les quantités d'iode fixées par un même poids charbon et les poids moléculaires, densités, et température d'ébullition des divers dissolvants utilisés ainsi que le montre le tableau XII ;

4° La figure 5 nous montre qu'il existe encore ici des points P_1 et P_2 , par où passent, pour un charbon donné, toutes les courbes d'adsorption de l'iode en solution dans les dérivés chlorés.

Ces points déterminés par leurs coordonnées logarithmiques :

$$P_1 \begin{cases} \log \frac{x}{m} = 1,85 \\ \log C_2 = 4,53 \end{cases} \quad P_2 \begin{cases} \log \frac{x}{m} = 0,125 \\ \log C_2 = 4,86 \end{cases}$$

seront comme dans le cas des alcools, des caractéristiques pour les charbons mis en jeu, dans la série étudiée.

TABLEAU XII

Nature des dissolvants	Poids moléculaires	Densités à 0°	Poids d'ébullition P. 760	Solubilité de l'iode (en grammes dans 100 cc. de dissolvant)	Nature du charbon	Iode adsorbé exprimé en millimolécules les concentrations initiales en molécules grammes étant :				
						$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{25}$	$\frac{M}{50}$	$\frac{M}{75}$	$\frac{M}{100}$
Chlorure d'éthylène	99	1,280	84°2	6,604	1	3,25	2,4	1,86	1,53	1,34
					2	4,0	3,06	2,36	1,946	1,64
Chlorure d'éthylidène	99	1,204	57°5	4,064	1	3,5	2,56	1,94	1,57	1,37
					2	4,3	3,20	2,42	1,97	1,66
Chloroforme	119,5	1,521	61°	3,937	1	3,85	2,72	2,02	1,64	1,40
					2	4,7	3,42	2,51	2,01	1,67
Tétrachlorure de carbone	154	1,632	78°	1,746	1	5,00	3,28	2,30	1,78	1,48
					2	5,90	3,90	2,69	2,08	1,69
Tétrachloréthane	168	1,582	145°	4,419	1	5,7	3,6	2,42	1,84	1,51
					2	6,4	4,08	2,75	2,10	1,69
Pentachloréthane	202,5	1,709	158°5	3,251	1	6,2	3,80	2,51	1,88	1,54
					2	6,8	4,24	2,8	2,12	1,70

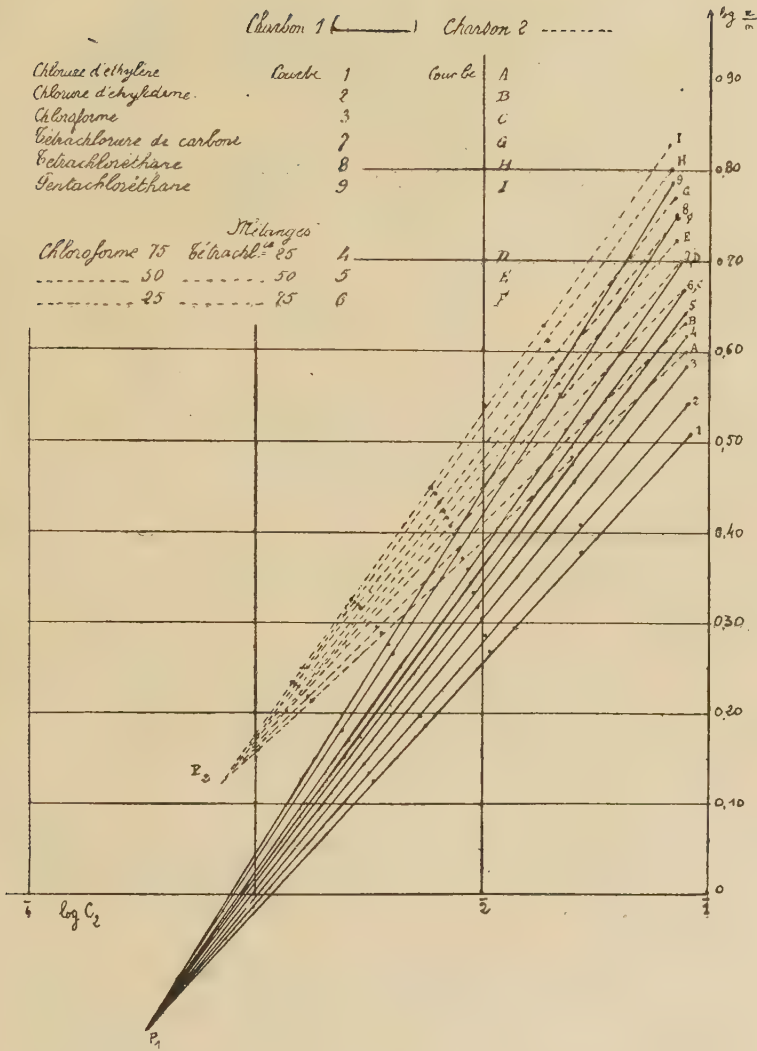


Fig. 5

Courbes d'adsorption de l'iode en solution dans quelques dérivés chlorés purs ou mélangés.

C. — Adsorption de l'iode en solution dans quelques carbures aromatiques.

Dans cette série de dissolvants nous n'avons conservé que ceux dont les noms suivent et dont l'action chimique sur l'iode était nulle pendant la durée de nos essais :

	Densité (15°)	Points ébullition
1° Benzène	0,883	80°
2° Toluène	0,870	110°
3° Xylène ortho	0,878	142°

Nous ajouterons à ce groupe le

4° Sulfure de carbone.....	1,271	43°
----------------------------	-------	-----

qui n'appartient à aucune des séries que nous avons étudiées.

Ces différents dissolvants ont été desséchés avant l'emploi. Le sulfure de carbone a été redistillé sur cuivre, et nous n'avons conservé pour nos essais que le cœur du distillat.

Les 2 tableaux suivants contiennent les résultats de nos expériences, et donnent lieu aux courbes de la figure 5.

Si nous traduisons par des courbes logarithmiques les résultats contenus dans les tableaux précédents, nous remarquons que les représentations graphiques obtenues sont en plein accord avec la règle de Freundlich : les courbes d'adsorption de l'iode en solution dans les carbures aromatiques sont des droites (fig. 6).

TABLEAU XIII

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
<i>1° Benzène.</i>								
CHARBON 1 (courbe A, fig. 6)	0,01	7,3	0,00365	3,56229	161,29	1,27	0,10380	$\beta = 10,24$
	0,0133	8,70	0,0057855	3,76234	190,50	1,50	0,17609	
	0,02	10,65	0,01065	2,02735	237,490	1,87	0,27184	$\frac{1}{p} = 0,367$
	0,04	13,35	0,02674	2,42716	337,82	2,66	0,42488	
	0,1	16,00	0,08	2,90309	508,00	4,00	0,60206	
CHARBON 2 (courbe A, fig. 6)	0,01	6,20	0,0031	3,49,36	171,45	1,35	0,13988	$\beta = 11,75$
	0,0133	7,50	0,005	3,69897	211,62	1,666	0,22167	
	0,02	9,50	0,0095	3,97772	266,70	2,10	0,32222	$\frac{1}{p} = 0,369$
	0,04	12,45	0,0249	2,39620	383,54	3,02	0,48001	
	0,1	15,50	0,0775	2,8930	571,50	4,50	0,65321	
<i>2° Toluène.</i>								
CHARBON 6 (courbe 5, fig. 6)	0,01	6,9	0,00345	3,53782	166,37	1,31	0,11727	$\beta = 36,31$
	0,0133	7,8	0,0052	3,71600	206,546	1,626	0,21112	
	0,02	8,8	0,0088	3,94448	284,48	2,24	0,35025	$\frac{1}{p} = 0,588$
	0,04	10,5	0,021	2,32222	482,6	3,80	0,57978	
	0,1	12,8	0,064	2,80618	914,4	7,2	0,85733	
CHARBON 2 (courbe E, fig. 9)	0,01	5,2	0,0026	3,41497	187,96	1,48	0,17026	$\beta = 28,19$
	0,0133	6,1	0,004055	3,60946	234,950	1,85	0,26727	
	0,02	7,6	0,0076	3,88081	314,96	2,48	0,39445	$\frac{1}{p} = 0,491$
	0,04	9,8	0,0196	2,29226	518,16	4,08	0,61066	
	0,1	12,8	0,064	2,80618	914,4	7,2	0,85733	

TABLEAU XIV

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	log. $\frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
3° Xylène ortho.								
CHARBON 1 (courbe 6, fig. 6)	0,01	6,7	0,0335	3,52504	168,91	4,33	0,42385	$\beta = 39,81$ $\frac{1}{p} = 0,601$
	0,0133	7,5	0,0049875	3,697885	240,82	1,66	0,22011	
	0,02	8,4	0,0084	3,92428	294,64	2,32	0,36549	
	0,04	10,0	0,020	2,30103	508,0	4,0	0,60206	
	0,10	12,3	0,0615	2,78888	977,9	7,7	0,88649	
CHARBON 2 (courbe F, fig. 6)	0,01	5,2	0,0026	3,44497	187,96	1,48	0,17026	$\beta = 31,624$ $\frac{1}{p} = 0,508$
	0,0133	5,8	0,003857	3,58625	240,03	1,89	0,27646	
	0,02	7,2	0,0072	3,85733	325,42	2,56	0,40824	
	0,04	9,3	0,0186	2,26951	543,56	4,28	0,63144	
	0,10	12,3	0,0615	2,78888	977,9	7,7	0,88649	
4° Sulfure de carbone.								
CHARBON 1 (courbe 7, fig. 6)	0,01	10,35	0,005175	3,71391	122,165	0,965	1,98453	$\beta = 3,9355$ $\frac{1}{p} = 0,264$
	0,0133	14,65	0,0077	3,88649	141,351	1,413	0,04610	
	0,02	13,5	0,0135	2,43033	165,1	1,30	0,11394	
	0,04	15,7	0,0314	2,49693	218,44	1,72	0,23553	
	0,1	17,6	0,088	2,94448	304,8	2,4	0,38021	
CHARBON 2 (courbe G, fig. 6)	0,01	9	0,0045	3,65321	139,70	1,4	0,04139	$\beta = 4,571$ $\frac{1}{p} = 0,267$
	0,0133	10,5	0,0070	3,84510	160,02	1,26	0,10037	
	0,02	12,5	0,0125	2,09691	190,5	1,50	0,17609	
	0,04	15,00	0,030	2,47712	254,00	2,00	0,30103	
	0,1	17,2	0,086	2,93450	355,6	2,8	0,44716	

La quantité d'iode fixée est plus grande dans le toluène que dans le benzène, et plus grande dans l'O. xylène que dans le toluène. Ce phénomène semble être lié, comme dans le cas des alcools et des dérivés chlorés, à des facteurs tels que poids moléculaires, densités, etc... ainsi que l'indique le tableau XV.

De plus, comme dans les cas précédemment étudiés nous avons aussi (fig. 6) des points de concours des droites d'adsorption relatives aux benzène, toluène et xylène.

Ces points

$$P_1 \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x}{m} = 0,05 \\ \log C_2 = \bar{3},43 \end{array} \right. \quad P_2 \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x}{m} = \bar{1},93 \\ \log C_2 = \bar{3},05 \end{array} \right.$$

ainsi définis par leurs coordonnées logarithmiques apparaissent comme étant des constantes du système et des charbons envisagés.

Quant au sulfure de carbone on remarque que l'adsorption y est très faible. Néanmoins, on peut constater que la règle de Freundlich est encore vérifiée.

TABLEAU XV

Nature des dissolvants	Poids moléculaire	Densités	Point d'ébullition	Solubilité de l'iode (en gramme dans 100 cc. de dissolvant)	Nature du charbon	Iode adsorbé, exprimé en millimolécules les concentrations initiales en molécules-grammes étant :			
						$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{25}$	$\frac{M}{50}$	$\frac{M}{100}$
Benzène	78	0,883 _{15°}	80°	9,334	1	4	2,66	1,87	1,50
					2	4,5	3,02	2,10	1,66
Toluène	92	0,870 _{15°}	110°	10,604	1	7,2	3,80	2,24	1,62
					2	7,2	4,08	2,48	1,85
Xylène O	106	0,878 _{20°}	142°	12,065	1	7,7	4,0	2,32	1,66
					2	7,7	4,28	2,56	1,89

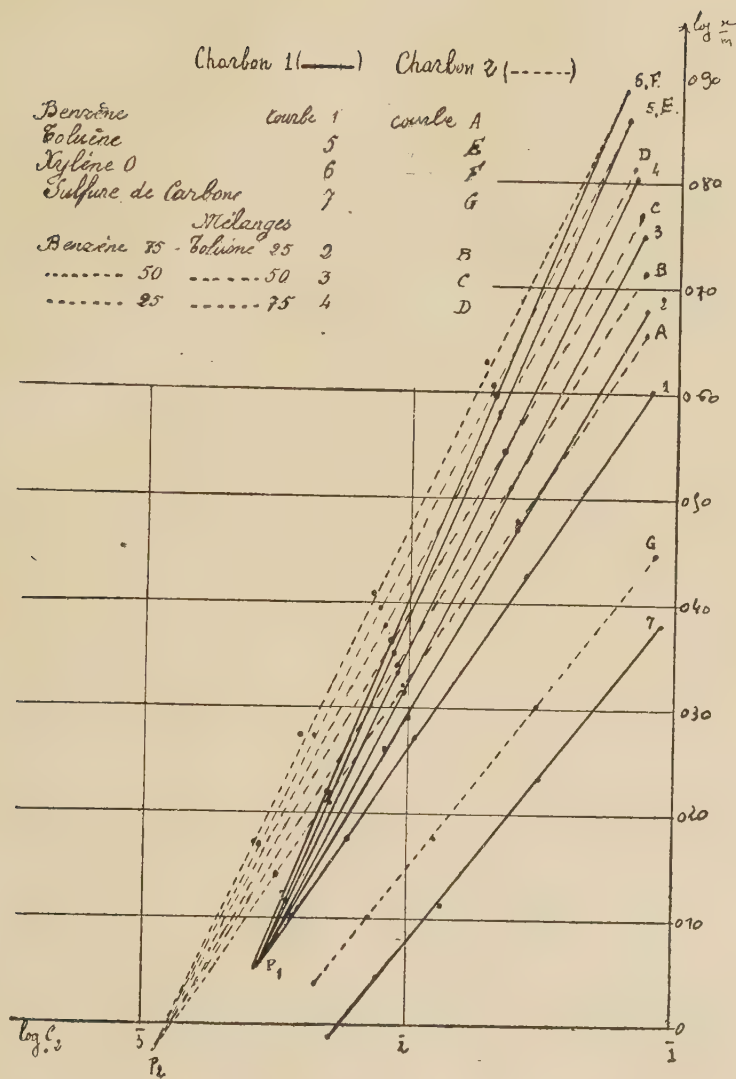


Fig. 6

Courbes d'adsorption de l'iode en solution dans les benzène, toluène, orthoxyène, divers mélanges benzène-toluène, et le sulfure de carbone.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE L'IODE AU SEIN DES MÉLANGES BINAIRES DE DISSOLVANTS.

Avant de reprendre les travaux de Schilow, Lepin et Pewsner dont nous avons parlé antérieurement (1) nous avons tenu à vérifier si, dans le cas de dissolvants mélangés deux à deux, l'adsorption est régie, comme dans le cas des liquides purs, par l'expression de Freundlich.

Dans ce chapitre, nous avons utilisé comme milieux dissolvants, les systèmes suivants :

- A. — Mélanges eau et alcool (alcool à 90°, 85°, 80°, 75°, 70°, 65°, 60°).
- B. — Mélanges chloroforme et tétrachlorure de carbone.
- C. — — benzène et toluène.
- D. — — toluène et alcool.

Les charbons et le mode opératoire sont les mêmes que ceux précédemment décrits.

Nous rassemblons dans les tableaux suivants, pour chaque système, les résultats de nos expériences, et dans les figures 7 et 8 les courbes qui en dérivent.

1. Voir p. 46.

TABLEAU XVI

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log C ₂	$\frac{X}{M}$ en milli- grammes	$\frac{X}{m}$ en milli- moles	log. $\frac{X}{m}$ (milli- moles)	Constantes
1° Alcool à 90°.								
CHARBON 1 (courbe 2, fig. 7)	0,01	5,3	0,00265	3,42325	186,69	1,47	0,16732	$\beta = 11,4$ $1 = 0,344$ p
	0,0133	6,8	0,00452	3,65353	223,32	1,76	0,24351	
	0,02	8,8	0,0088	3,94448	284,48	2,24	0,35023	
	0,04	12,1	0,0242	2,38382	401,32	3,16	0,49969	
	0,1	15,3	0,0765	2,88366	596,9	4,7	0,67210	
CHARBON 2 (courbe 3, fig. 7)	0,01	3,1	0,00155	3,19033	214,63	1,69	0,22789	$\beta = 13,49$ $1 = 0,321$ p
	0,0133	4,5	0,0029925	3,47582	262,882	2,066	0,31513	
	0,02	6,5	0,0065	3,81291	342,90	2,70	0,43136	
	0,04	10,25	0,0205	2,31175	495,30	3,90	0,59106	
	0,1	14,25	0,07125	2,85272	730,25	5,75	0,75965	
2° Alcool à 85°.								
— CHARBON 1 (courbe 3, fig. 7)	0,01	4,3	0,00215	3,33244	199,39	1,57	0,19590	$\beta = 13,49$ $1 = 0,353$ p
	0,0133	5,7	0,00379	3,57864	242,062	1,906	0,28012	
	0,02	7,8	0,0078	3,89209	309,88	2,44	0,38739	
	0,04	11,00	0,022	2,34242	457,20	3,60	0,55630	
	0,1	14,55	0,07275	2,86123	692,15	5,45	0,73640	
CHARBON 2 (courbe C, fig. 7)	0,01	2,6	0,00130	3,11394	220,98	1,74	0,24055	$\beta = 16,6$ $1 = 0,388$ p
	0,0133	3,8	0,002527	3,40261	273,05	2,15	0,33304	
	0,02	5,75	0,00575	3,75967	361,95	2,85	0,45484	
	0,04	9,20	0,0184	2,26482	548,64	4,32	0,63548	
	0,1	13,40	0,0667	2,82607	838,20	6,60	0,81954	

TABLEAU XVII

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- molécules	Constantes
3° Alcool à 80°.								
CHARBON 1 (courbe 4, fig. 7)	0,01	3,4	0,0017	3,23045	210,82	1,66	0,22011	$\beta = 9,441$ $\frac{1}{p} = 0,3457$
	0,0133	4,7	0,00313	3,49354	259,029	2,04	0,30963	
	0,02	6,7	0,0067	3,82607	327,82	2,66	0,42488	
	0,04	10,2	0,0204	2,30963	497,84	3,92	0,59329	
	0,1	13,95	0,06975	2,84354	768,35	6,05	0,78176	
CHARBON 2 (courbe D, fig. 7)	0,01	2,0	0,0010	3,00000	228,60	1,80	0,25522	$\beta = 12,305$ $\frac{1}{p} = 0,346$
	0,0133	3,0	0,002	3,30103	287,81	2,26	0,35411	
	0,02	4,7	0,0047	3,67210	388,62	3,06	0,48572	
	0,04	8,2	0,0164	2,21484	599,44	4,72	0,67394	
	0,1	12,5	0,0625	2,79588	952,50	7,5	0,87506	
4° Alcool à 75°.								
CHARBON 1 (courbe 5, fig. 7)	0,01	2,8	0,00140	3,14613	218,44	1,72	0,23553	$\beta = 18,41$ $\frac{1}{p} = 0,361$
	0,0133	3,9	0,0027	3,43136	272,542	2,146	0,33163	
	0,02	5,7	0,0057	3,75587	363,22	2,86	0,45637	
	0,04	9,15	0,0183	2,26245	551,14	4,34	0,63749	
	0,1	13,1	0,0655	2,81624	876,30	6,9	0,83885	
CHARBON 2 (courbe E, fig. 7)	0,01	1,6	0,0008	4,90309	233,68	1,84	0,26482	$\beta = 23,44$ $\frac{1}{p} = 0,3567$
	0,0133	2,4	0,001596	3,20303	297,942	2,346	0,37033	
	0,02	3,9	0,0039	3,59106	408,94	3,22	0,50786	
	0,04	7,1	0,0142	2,45229	655,32	5,16	0,71265	
	0,1	11,6	0,0580	2,76343	1066,80	8,4	0,92428	

TABLEAU XVIII

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
5° Alcool éthylique à 70°.								
CHARBON 1 (courbe 6, fig. 7)	0,01	2,3	0,00115	3,06070	224,79	1,77	0,24797	$\beta = 21,135$ $\frac{1}{p} = 0,364$
	0,0133	3,2	0,00213	3,32838	284,424	2,24	0,35025	
	0,02	4,9	0,0049	3,69020	383,540	3,02	0,48001	
	0,04	8,15	0,0163	2,21219	601,98	4,74	0,67578	
	0,1	12,35	0,06175	2,79064	971,55	7,65	0,88366	
CHARBON 2 (courbe F, fig. 7)	0,01	1,1	0,00055	4,74036	240,03	1,89	0,27646	$\beta = 26,3$ $\frac{1}{p} = 0,348$
	0,0133	1,7	0,00113	3,05308	309,753	2,439	0,38721	
	0,02	2,9	0,0029	3,46240	434,34	3,42	0,53403	
	0,04	6,0	0,012	2,07918	711,20	5,6	0,74819	
	0,1	10,7	0,0535	2,72835	1181,1	9,3	0,96842	
6° Alcool à 65°.								
CHARBON 1 (courbe 7, fig. 7)	0,01	1,65	0,000825	4,91645	233,045	1,835	0,26364	$\beta = 23,715$ $\frac{1}{p} = 0,358$
	0,0133	2,45	0,001629	3,24192	297,18	2,34	0,36922	
	0,02	3,9	0,0039	3,59106	408,94	3,22	0,50786	
	0,04	7,1	0,0142	2,15229	655,32	5,16	0,71265	
	0,1	11,6	0,058	2,76343	1066,8	8,4	0,92428	
CHARBON 2 (courbe G, fig. 7)	0,01	0,75	0,000375	4,57403	244,475	1,925	0,28443	$\beta = 29,855$ $\frac{1}{p} = 0,346$
	0,0133	1,2	0,000798	4,90200	318,262	2,506	0,39898	
	0,02	2,2	0,0022	3,34242	452,12	3,56	0,55145	
	0,04	4,95	0,00990	3,99564	764,54	6,02	0,77960	
	0,1	9,75	0,04875	2,68797	1301,75	10,25	1,01072	

TABLEAU XIX

Nature du charbon	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
<i>70° Alcool éthylique à 60°.</i>								
CHARBON 1 (courbe 8, fig. 7)	0,04	1,4	0,00055	4,74036	240,03	1,89	0,27646	$\beta = 26,61$
	0,0133	1,75	0,00116	3,06446	308,97	2,43	0,38561	$1 - \beta$
	0,02	3,00	0,003	3,47712	431,80	3,40	0,53148	$1 - p$
	0,04	6,00	0,012	2,07918	711,20	5,6	0,74819	p
CHARBON 2 (courbe H, fig. 7)	0,04	0,50	0,00025	4,39749	247,65	1,95	0,29003	$\beta = 31,625$
	0,0133	0,80	0,00053	4,72428	325,056	2,56	0,40824	$1 - \beta$
	0,02	1,6	0,0016	3,20412	467,36	3,68	0,56585	$1 - p$
	0,04	4,00	0,008	3,90309	812,80	6,4	0,80618	p

Nous arrêtons ici notre étude dans les mélanges hydro-alcooliques, la solubilité de l'iode devenant rapidement très faible dans les alcools à titre inférieur à 60°.

L'examen de la figure 7 montre que la règle de Freundlich représente admirablement bien le phénomène d'adsorption de l'iode par le charbon au sein des mélanges hydro-alcooliques. On constate également que l'adsorption devient d'autant plus forte que dans le mélange la proportion d'alcool diminue.

D'autre part, nous donnons dans le tableau ci-après, les poids d'iode, exprimés en millimolécules, fixés par gramme de charbon sec, lorsque l'on fait varier la concentration initiale en halogène, ainsi que le degré alcoolique du mélange. Si nous adoptons le mode de représentation admis par Schilow et Pewsner, c'est à-dire si nous portons en abscisses les degré alcooliques, en ordonnées les valeurs des $\frac{x}{m}$ correspondantes à ces teneurs en alcool, on obtient une série de points, qui, pour une même concentration initiale en iode, se trouvent sur des *droites* (fig. 8).

Cette remarque nous permet de tirer la conclusion pratique suivante :

Connaissant les valeurs a et b des adsorptions à 2 degrés alcooliques A° et B° , pour obtenir la valeur de l'adsorption à C° , il suffira, sur la droite qui joint a et b de prendre l'ordonnée c du point C.

TABLEAU XX

Degré alcoolique du mélange	Solubilité de l'Iode (en grammes dans 100 cc. de dissolvant)	CHARBON 1					CHARBON 2				
		les concentrations initiales étant :					les concentrations initiales étant :				
		M 10	M 25	M 50	M 75	M 100	M 10	M 25	M 50	M 75	M 100
95°	14,097	4,00	2,76	2,00	4,639	1,38	4,8	3,4	2,44	4,93	1,59
90°	9,334	4,70	3,46	2,24	1,76	1,47	5,75	3,90	2,70	2,066	1,69
85°	6,459	5,45	3,60	2,44	4,906	1,57	6,6	4,32	2,85	2,15	1,74
80°	4,572	6,05	3,92	2,66	2,04	1,66	7,5	4,72	3,06	2,26	1,80
75°	3,327	6,90	4,34	2,86	2,146	1,72	8,4	5,16	3,22	2,346	1,84
70°	2,444	7,65	4,74	3,02	2,24	1,77	9,3	5,6	3,42	2,439	1,89
65°	1,841	8,4	5,16	3,22	2,34	1,835	10,25	6,02	3,56	2,506	1,925
60°	1,225	»	5,60	3,40	2,43	1,89	»	6,4	3,68	2,56	1,95

Enfin, du fait :

1° Que dans les mélanges hydro-alcooliques étudiés, les courbes d'adsorption sont des droites,

2° Que l'on peut déterminer, par le raisonnement précédent, la valeur de l'adsorption dans un mélange quelconque eau et alcool,

Il nous est permis d'émettre ici l'hypothèse que, même à la limite, ces 2 règles doivent être vérifiées et que par suite l'adsorption de l'iode en solution dans l'eau pure doit être régie par la formule de Freundlich.

Cette affirmation paraît en désaccord avec les expériences rappelées dans notre introduction et effectuées par divers auteurs sur les solutions aqueuses d'iode en présence d'iodure de potassium. Nous pensons qu'il faille attribuer à la présence de ce sel halogène les perturbations constatées. On sait en effet, que dans une telle solution, il existe, à la fois, de l'iode et de l'iodure de potassium libres ainsi que des complexes iode-iodure de potassium encore imparfaitement connus.

Le phénomène étudié n'est donc pas en réalité celui de l'iode en solution dans l'eau, mais un phénomène beaucoup plus complexe qui peut modifier profondément l'adsorption de l'iode proprement dite.

Il est regrettable que nous soyons obligés de rester sur le terrain des hypothèses, mais la très faible solubilité de cet halogène dans l'eau ne permet pas de déterminations précises sur ce sujet.

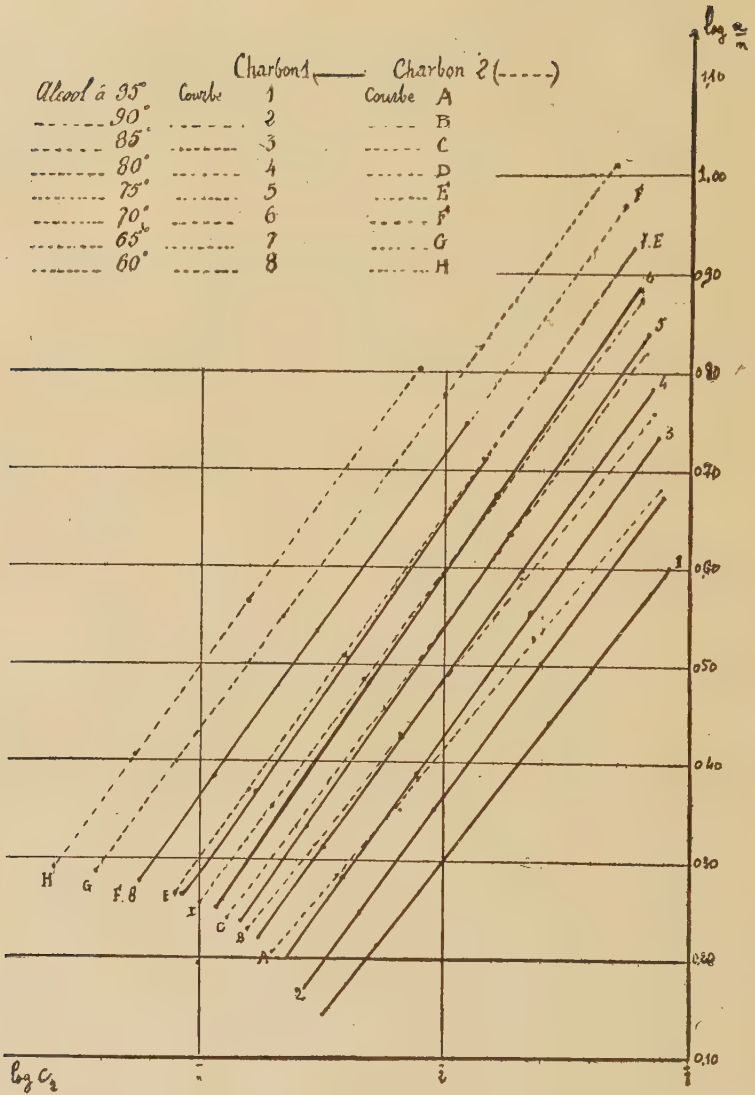


Fig. 7

Courbes d'adsorption de l'iode en solution dans divers mélanges hydro-alcooliques.

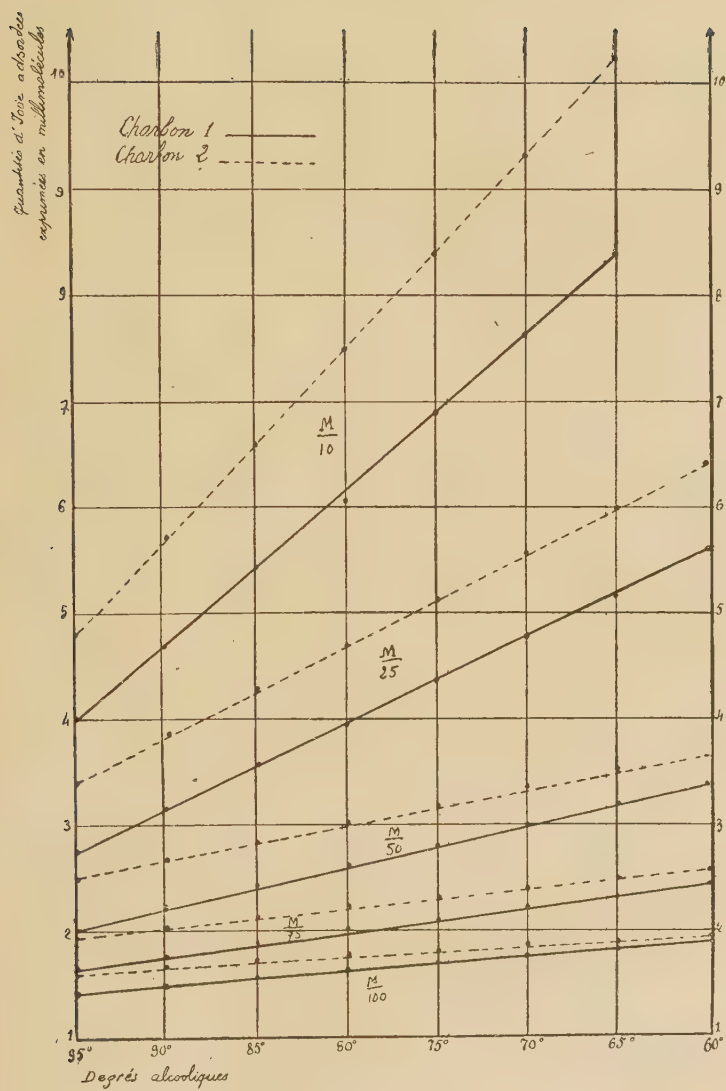


Fig. 8

Comparaison des adsorptions de l'iode suivant les degrés alcooliques
du mélange eau-alcool.

B. — MÉLANGES CHLOROFORME-TÉTRACHLORURE DE CARBONE

TABLEAU XXI. — CHARBON 1.

Tétra-chlorure % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ (milli- molécules)	$\log \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
0 (courbe 3, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	9,9 13,2 16,15	0,0099 0,0264 0,08075	3,99564 2,42160 2,90714	256,54 345,44 488,95	2,02 2,72 3,85	0,30535 0,43457 0,58546	$\beta = 8,414$ $1 = 0,3083$ p
25 (courbe 4, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	9,5 12,85 15,85	0,0095 0,0257 0,07925	3,97772 2,40993 2,89900	266,7 363,22 527,05	2,1 2,86 4,15	0,32222 0,45637 0,61805	$\beta = 9,122$ $1 = 0,320$ p
50 (courbe 5, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	9,15 12,5 15,6	0,00915 0,025 0,078	3,96142 2,39794 2,89209	275,59 381,00 558,8	2,17 3,0 4,4	0,33646 0,47712 0,64345	$\beta = 10,35$ $1 = 0,336$ p
75 (courbe 6, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	8,9 12,2 15,3	0,0089 0,0244 0,0765	3,94939 2,38739 2,88366	281,94 396,24 596,9	2,22 3,12 4,7	0,34635 0,49415 0,67210	$\beta = 11,48$ $1 = 0,348$ p
100 (courbe 7, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	8,5 11,8 15,0	0,0085 0,0236 0,075	3,92942 2,37291 2,87506	292,10 416,56 635,00	2,30 3,28 5,0	0,36173 0,51587 0,69897	$\beta = 13,49$ $1 = 0,370$ p

MÉLANGES CHLOROFORME-TÉTRACHLORURE DE CARBONE

TABLEAU XXII. — CHARBON 2.

Tétrachlorure % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- molécules	Constantes β et $\frac{1}{p}$
0 (courbe C, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	7,45 11,45 15,3	0,00745 0,00229 0,0765	3,87216 2,35984 2,88360	318,77 434,34 596,90	2,51 3,42 4,7	0,39967 0,53403 0,67210	$\beta = 9,441$ $\frac{1}{p} = 0,2708$
25 (courbe D, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	7,25 11,10 15,0	0,00725 0,0222 0,075	3,86034 2,34635 2,87506	323,85 452,12 635,00	2,55 3,56 5,0	0,40654 0,55145 0,69897	$\beta = 10,715$ $\frac{1}{p} = 0,2904$
50 (courbe E, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	7,00 10,85 14,7	0,0070 0,0217 0,0735	3,84510 2,33646 2,86629	330,20 464,82 673,1	2,6 3,66 5,3	0,41497 0,56348 0,72428	$\beta = 11,615$ $\frac{1}{p} = 0,30$
75 (courbe F, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	6,75 10,5 14,4	0,00675 0,021 0,072	3,82930 2,32222 2,85733	336,55 482,6 711,2	2,65 3,80 5,6	0,42325 0,57978 0,74819	$\beta = 12,733$ $\frac{1}{p} = 0,312$
100 (courbe G, fig. 5)	0,02 0,04 0,1	6,55 10,25 14,1	0,00655 0,0205 0,0705	3,81624 2,31175 2,84819	341,63 495,30 749,30	2,69 3,90 5,9	0,42975 0,59106 0,77085	$\beta = 14,455$ $\frac{1}{p} = 0,331$

Les tableaux XXI et XXII dont les courbes représentatives se trouvent à la fig. 5, laissent voir qu'ici encore la règle de Freundlich se trouve vérifiée : les courbes d'adsorption de l'iode dissous dans les mélanges chloroforme et tétrachlorure de carbone sont des droites comprises entre celles relatives aux dissolvants purs. On remarque en outre, que ces différentes droites passent par un même point qui est le point de concours des droites « chloroforme » et « tétrachlorure » qui lui-même, est, comme nous l'avons déjà dit, un point caractéristique pour un charbon donné vis-à-vis de la série des dérivés chlorés.

D'autre part, si nous portons en abscisses les différentes compositions du mélange $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$, et en ordonnées les valeurs des adsorptions relatives à ces compositions, nous obtenons le graphique 9. Ici donc, comme dans le cas des alcools, on pourra *a priori*, connaissant l'adsorption dans les composants purs, déterminer la valeur que prendra celle-ci pour un mélange quelconque de ces 2 dissolvants.

Comme dans le cas des mélanges chloroforme et tétrachlorure de carbone, les courbes d'adsorption de l'iode en solution dans les divers mélanges benzène-toluène sont des droites. Celles-ci, pour un charbon donné, sont comprises entre les droites relatives aux dissolvants purs ; elles sont concourantes, et leur point d'intersection est celui des courbes correspondant aux benzène et toluène purs, c'est-à-dire P_1 ou P_2 suivant le charbon envisagé, points qui,

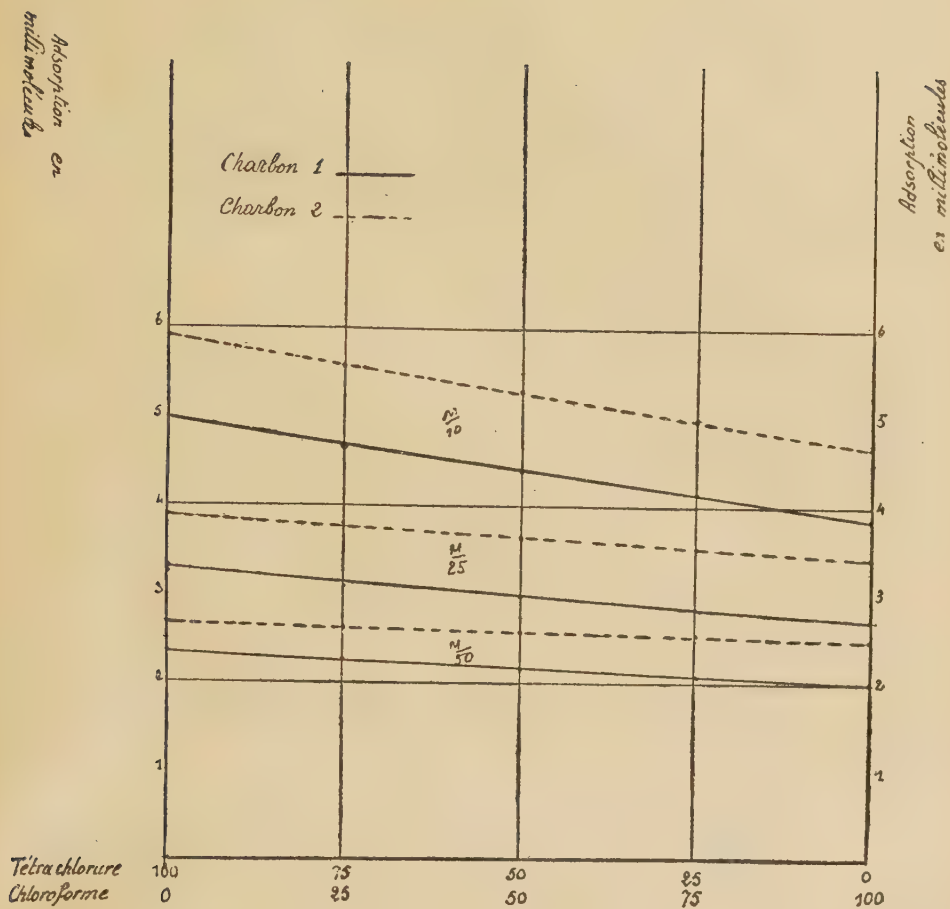


Fig. 9

Comparaison des différentes adsorptions de l'iode dans les solvants (CCl_4 - $CHCl_3$) purs et mélangés.

C₁ — MÉLANGES BENZÈNE-TOLUÈNE

TABLEAU XXIII. — CHARBON 1.

Toluène % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- molécules	Constantes
0 (courbe 1, fig. 6)	0,02 0,04 0,1	10,65 13,35 16,00	0,01065 0,02674 0,0800	2,02735 2,42716 2,90309	237,490 337,82 508,00	1,87 2,66 4,0	0,27184 0,42488 0,60206	$\beta = 10,24$ $\frac{1}{p} = 0,367$
25 (courbe 2, fig. 6)	0,02 0,04 0,1	10,25 12,65 15,2	0,01025 0,02530 0,076	2,01072 2,40312 2,88081	247,65 373,38 609,6	1,95 2,94 4,8	0,29003 0,46835 0,68124	$\beta = 14,62$ $\frac{1}{p} = 0,433$
50 (courbe 3, fig. 6)	0,02 0,04 0,1	9,6 11,9 14,4	0,0096 0,0238 0,072	3,98227 2,37658 2,85733	264,16 411,48 711,2	2,08 3,24 5,6	0,31806 0,51055 0,74819	$\beta = 20,18$ $\frac{1}{p} = 0,499$
75 (courbe 4, fig. 6)	0,02 0,04 0,1	9,25 11,25 13,6	0,00925 0,0225 0,068	3,96614 2,35218 2,83251	273,05 444,50 812,80	2,15 3,50 6,4	0,33244 0,54407 0,80618	$\beta = 26,915$ $\frac{1}{p} = 0,535$
100 (courbe 5, fig. 6)	0,02 0,04 0,1	8,8 10,5 12,8	0,0088 0,021 0,064	3,94448 2,32222 2,80618	284,48 482,6 914,4	2,24 3,80 7,2	0,35025 0,57978 0,85733	$\beta = 36,310$ $\frac{1}{p} = 0,588$

MÉLANGES BENZÈNE-TOLUÈNE

TABLEAU XXIV. — CHARBON 2.

Toluène % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- molécules	Constantes
0 (courbe A, fig. 6)	0,02	9,5	0,0095	3,97772	266,70	2,10	0,32222	$\beta = 14,75$
	0,04	12,45	0,0249	2,39620	383,54	3,02	0,48004	$\frac{1}{\beta} = 0,369$
	0,1	15,50	0,0775	2,88930	571,50	4,50	0,65324	p
25 (courbe B, fig. 6)	0,02	9	0,009	3,95424	279,40	2,2	0,34242	$\beta = 14,96$
	0,04	11,85	0,0237	2,37475	414,02	3,26	0,51322	$\frac{1}{\beta} = 0,410$
	0,1	14,8	0,074	2,86923	660,40	5,2	0,71600	p
50 (courbe C, fig. 6)	0,02	8,6	0,0086	3,93450	289,56	2,28	0,35793	$\beta = 18,84$
	0,04	11,2	0,0224	2,35025	447,04	3,52	0,54654	$\frac{1}{\beta} = 0,444$
	0,1	14,15	0,07075	2,84973	742,95	5,85	0,76716	p
75 (courbe D, fig. 6)	0,02	8,1	0,0081	3,90449	302,26	2,38	0,37658	$\beta = 23,44$
	0,04	10,5	0,021	2,32222	482,60	3,80	0,57978	$\frac{1}{\beta} = 0,475$
	0,1	13,5	0,0675	2,82930	825,50	6,5	0,81291	p
100 (courbe E, fig. 6)	0,02	7,6	0,0076	3,88081	314,96	2,48	0,39445	$\beta = 28,19$
	0,04	9,8	0,0196	2,29226	518,16	4,08	0,61066	$\frac{1}{\beta} = 0,491$
	0,1	12,8	0,064	2,80618	914,4	7,2	0,85733	p

nous l'avons vu, caractérise la série des carbures aromatiques (fig. 6).

Des expériences analogues avaient déjà été poursuivies par N. Schilow et Lepin en 1920 (1). Nous donnons dans le tableau suivant les résultats obtenus par ces auteurs dans le cas d'une solution $\frac{N}{10}$ d'iode dans les mélanges benzène-toluène.

TABLEAU XXV

Toluène o/o	C ₁ (2)	C ₂ (3)	A (4)	$\frac{A \times 100}{C_1}$
0	80,20	21,15	59,05	73,80
25	80,60	36,40	44,20	55,0
50	81,00	46,25	34,75	42,9
100	82,75	58,35	24,40	29,5

Ces résultats, ainsi que les nôtres sont traduits par les courbes de la figure 10, obtenues en prenant le mode de représentation de ces précédents auteurs.

Comme on le voit nos résultats sont en désaccord avec ceux de Schilow et Lepin : alors que nous obtenons des droites, ceux-ci obtiennent une courbe qui tourne sa concavité vers les y positifs. Remarquons en outre que ces auteurs trouvent une adsorption plus forte dans le benzène que dans le toluène, contrairement à ce que nous avons observé.

1. Voir p. 16.

2. Concentrations initiales exprimées en grammes sur 25 cc. du liquide.

3. Concentrations finales exprimées en grammes sur 25 cc. du liquide.

4. Quantités adsorbées se rapportant à 2 gr. de charbon et à 25 cc du liquide.

D. — MÉLANGES ALCOOL-TOLUÈNE

TABLEAU XXVI. — CHARBON 1.

Toluène % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- moles	$\log. \frac{x}{m}$ (milli- moles)	Constantes
0 (courbe 1, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	10,00 13,1 16,0	0,01 0,0262 0,080	2,00000 2,41830 2,90309	254,00 350,52 508,00	2,0 2,76 4,0	0,30103 0,44091 0,60206	$\beta = 8,912$ $\frac{1}{p} = 0,322$ p
25 (courbe 2, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	9,7 12,5 15,2	0,0097 0,0250 0,076	3,98677 2,39794 2,88081	261,62 381,00 609,60	2,06 3,00 4,8	0,31387 0,47712 0,68124	$\beta = 13,335$ $\frac{1}{p} = 0,39$ p
50 (courbe 3, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	9,25 11,8 14,45	0,00925 0,0236 0,07225	3,96614 2,37291 2,85884	273,05 416,56 704,85	2,15 3,28 5,55	0,33244 0,51587 0,74429	$\beta = 18,63$ $\frac{1}{p} = 0,46$ p
75 (courbe 4, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	9,0 11,0 13,6	0,009 0,022 0,0680	2,95424 2,34242 2,83251	279,40 457,20 812,80	2,2 3,6 6,4	0,34242 0,55630 0,80618	$\beta = 26,61$ $\frac{1}{p} = 0,52$ p
100 (courbe 5, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	8,8 10,5 12,8	0,0088 0,021 0,064	3,94448 2,32222 2,80618	284,48 482,60 914,4	2,24 3,80 7,2	0,35025 0,57978 0,85733	$\beta = 36,31$ $\frac{1}{p} = 0,588$ p

MÉLANGES ALCOOL-TOLUÈNE

TABLEAU XXVII. — CHARBON 2.

Toluène % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\log \frac{x}{m}$ (milli- molécules)	Constantes
0 (courbe A, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	7,8 11,5 15,2	0,0078 0,023 0,076	3,89209 2,36173 2,88081	309,88 431,80 609,60	2,44 3,40 4,8	0,38739 0,53148 0,68124	$\beta = 10,84$ $\frac{1}{p} = 0,308$ p
25 (courbe B, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	7,6 11,0 14,7	0,0076 0,022 0,0735	3,88081 2,34242 2,86629	314,96 457,20 673,10	2,48 3,6 5,3	0,39445 0,55630 0,72428	$\beta = 13,335$ $\frac{1}{p} = 0,348$ p
50 (courbe C, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	7,7 10,75 14,0	0,077 0,0215 0,070	3,88649 2,33244 2,84510	312,42 469,9 762,0	2,46 3,7 6,0	0,39094 0,56820 0,77815	$\beta = 17,785$ $\frac{1}{p} = 0,40$ p
75 (courbe D, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	7,6 10,25 13,4	0,0076 0,0205 0,067	3,88081 2,31175 2,82607	314,96 495,30 838,2	2,48 3,9 6,6	0,39445 0,59106 0,81954	$\beta = 22,39$ $\frac{1}{p} = 0,45$ p
100 (courbe E, fig. 11)	0,02 0,04 0,1	7,6 9,8 12,8	0,0076 0,0196 0,064	3,88081 2,29226 2,80618	314,96 518,16 914,4	2,48 4,08 7,2	0,39445 0,61066 0,85733	$\beta = 28,19$ $\frac{1}{p} = 0,491$ p

Les tableaux XXVI et XXVII, traduits par la figure 11 nous permettent de faire ici les mêmes remarques que celles que nous avons émises pour les systèmes précédents :

A. — Mélanges hydro-alcooliques.

B. — Chloroforme et tétrachlorure de carbone.

C. — Benzène et toluène.

Les courbes d'adsorption sont encore des droites concourantes, comprises entre les droites relatives aux toluène et alcool purs. Les points P_1 et P_2 correspondant aux charbons 1 et 2, seront encore des caractéristiques du système alcool-toluène envisagé :

$$P_1 \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x}{m} = 0,195 \\ \log C_2 = \bar{3},68 \end{array} \right. \quad P_2 \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x}{m} = 0,335 \\ \log C_2 = \bar{3},75 \end{array} \right.$$

Si, comme dans les cas précédemment étudiés, nous portons en abscisses les diverses compositions des mélanges alcool-toluène, en ordonnées les valeurs des adsorptions relatives à ces compositions, nous obtenons les graphiques de la figure 12. Si nous comparons ces courbes à celle qui résulte des chiffres ci-dessous donnés par N. Schilow et S. Pewsner (1) pour l'adsorption de l'iode en solution $\frac{M}{10}$ dans des mélanges comparables, on constate une divergence marquée entre les résultats de

1. Schilow et Pewsner, *Zeit. f. physik. Chem.*, t. 118, p. 361, 1923.

ces auteurs et ceux trouvés au cours de notre travail.

TABLEAU XXVIII

K Toluène (1)	C ₁	C ₂	A	$\frac{A \times 100}{C_1}$
0	93,25	4,20	89,04	95,49
10	93,25	16,35	76,94	82,51
15	93,25	17,50	75,82	81,31
20	91,00	16,70	74,30	81,65
30	91,00	15,75	75,25	82,69

Nous pouvons faire ici les mêmes remarques que dans le cas des mélanges benzène et toluène, à savoir :

Tandis que Schilow et Pewsner trouvent une courbe à minimum vers l'axe des abscisses, nous trouvons une droite dans tous les cas observés.

D'autre part, ceux-ci constatent une adsorption plus grande dans l'alcool que dans le toluène, ce qui ne se voit pas encore confirmé par nos résultats.

1. Proportion du toluène dans 30 cc. du mélange.

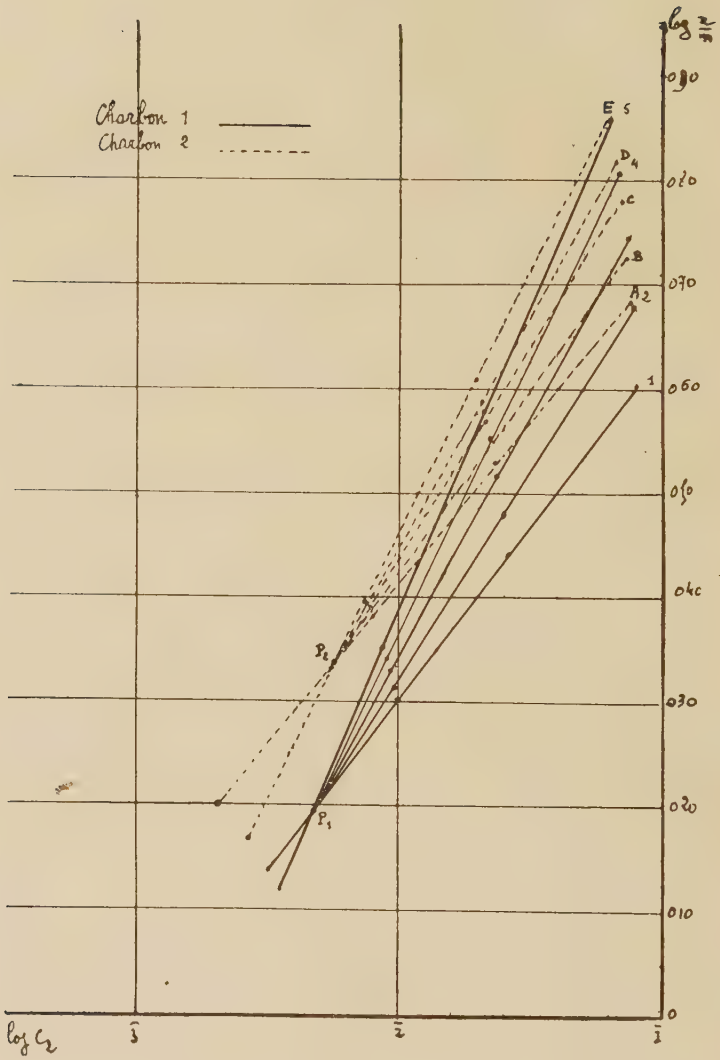


Fig. 11

Courbes d'adsorption de l'iode au sein de divers mélanges d'alcool
et de toluène.

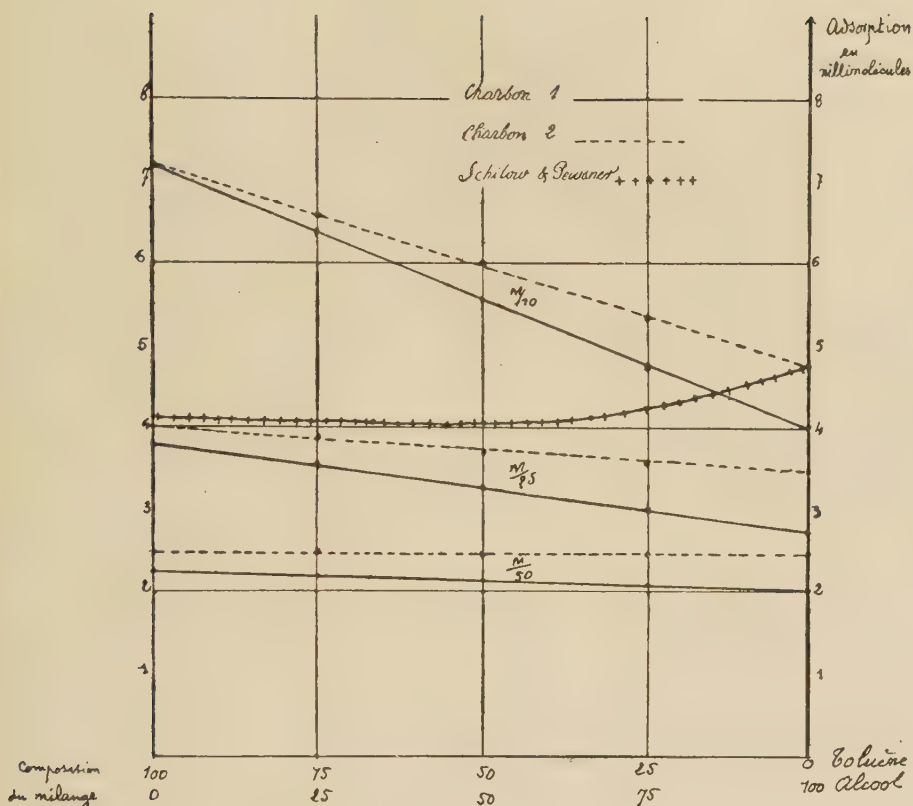


Fig. 12

Comparaison des différentes adsorption de l'iode dans les mélanges toluène-alcool.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DU BROME AU SEIN DE QUELQUES LIQUIDES OR- GANIQUES PURS OU MÉLANGÉS. VÉRI- FICATION DE LA LOI DE FREUNDLICH

Le brôme dont nous nous sommes servi dans nos expériences a été purifié par distillation sur bromure de potassium. Nous n'avons conservé que le cœur du distillat, passant à 58°75 (p. 760, mm.).

La fixation du brôme en solution aqueuse ayant été démontrée comme suivant la règle de Freundlich (1), nous avons cherché à voir comment celle-ci se comportait lorsque l'on prenait comme dissolvants des liquides organiques. Mais nous avons été rapidement mis dans l'obligation de rejeter les alcools et les carbures aromatiques qui réagissaient suffisamment sur le brôme pendant la durée de nos essais pour nous empêcher de suivre avec précision le phénomène d'adsorption dans ces milieux. Nous n'avons conservé pour cette étude que les dissolvants suivants :

Chloroforme, tétrachlorure de carbone, mélanges chloroforme et tétrachlorure de carbone, qui

1. Voir p. 17.

TABEAU XXIX

Nature du charbon	C1 en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C2 en M	log. C2	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	Constantes
<i>1° Chloroforme.</i>								
CHARBON 1 (courbe 1, fig. 13)	0,01	2,9	0,00145	3,16137	136,80	1,71	0,23300	$\beta = 7,08$
	0,133	5,0	0,002825	3,450635	160,00	2,00	0,30103	
	0,02	7,6	0,0076	3,88081	198,40	2,48	0,39445	$\frac{1}{p} = 0,215$
	0,04	12,1	0,0242	2,38382	252,80	3,16	0,49969	
	0,1	16,00	0,080	2,90309	320,0	4,0	0,60206	p
CHARBON 2 (courbe A, fig. 13)	0,01	1,5	0,00075	4,87506	148,00	1,85	0,26717	$\beta = 7,413$
	0,133	3,3	0,0018645	3,270565	178,08	2,226	0,34753	
	0,02	6,2	0,0062	3,79239	220,80	2,76	0,44091	$\frac{1}{p} = 0,193$
	0,04	11,1	0,0222	2,34635	284,80	3,56	0,55145	
	0,1	15,5	0,0775	2,88930	360,0	4,5	0,65321	p
<i>2° Tétrachlorure de carbone.</i>								
CHARBON 1 (courbe 5, fig. 13)	0,01	2,1	0,00105	3,02119	143,2	1,79	0,25285	$\beta = 8,913$
	0,133	3,5	0,00238	3,36736	176,0	2,2	0,34242	
	0,02	6,2	0,0062	3,79239	220,8	2,76	0,44091	$\frac{1}{p} = 0,231$
	0,04	10,8	0,0216	2,33445	294,4	3,68	0,56585	
	0,1	15,1	0,0755	2,87795	392,0	4,9	0,69020	p
CHARBON 2 (courbe E, fig. 13)	0,01	1,4	0,00070	4,84510	148,8	1,86	0,26951	$\beta = 9,550$
	0,133	2,7	0,0018	3,25227	184,0	2,30	0,36173	
	0,02	5,25	0,00525	3,72016	236,0	2,95	0,46982	$\frac{1}{p} = 0,227$
	0,04	10,00	0,020	2,30103	320,0	4,0	0,60206	
	0,1	14,7	0,0735	2,86629	424,0	5,3	0,72428	p

MÉLANGES DE CHLOROFORME ET TÉTRACHLORURE DE CARBONE

TABLEAU XXX. — CHARBON 1.

Tétra-chlorure % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules	$\frac{x}{m}$ (milli- molécules	Constantes
0 (courbe 1, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	7,6 12,1 16,0	0,0076 0,0242 0,080	3,88081 2,38382 2,90309	314,96 401,32 508,00	2,48 3,16 4,00	0,39445 0,49969 0,60206	$\beta = 7,08$ $\frac{1}{p} = 0,215$
25 (courbe 2, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	7,25 11,8 15,75	0,00725 0,0236 0,07875	3,86034 2,37291 2,89625	323,85 408,94 539,75	2,55 3,28 4,25	0,40654 0,51587 0,62839	$\beta = 7,413$ $\frac{1}{p} = 0,2175$
50 (courbe 3, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	7 11,5 15,5	0,0070 0,0230 0,0775	3,84510 2,36173 2,88930	330,2 431,8 574,50	2,6 3,4 4,5	0,41497 0,53148 0,65321	$\beta = 7,943$ $\frac{1}{p} = 0,223$
75 (courbe 4, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	6,7 11,05 15,3	0,0067 0,02210 0,0765	3,82607 2,34439 2,88366	337,82 454,6 596,90	2,66 3,58 4,7	0,42488 0,55388 0,67210	$\beta = 8,5115$ $\frac{1}{p} = 0,229$
100 (courbe 5, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	6,2 10,8 15,1	0,0062 0,0216 0,0755	3,79239 2,33445 2,87795	350,52 467,36 622,30	2,76 3,68 4,9	0,44091 0,56585 0,69020	$\beta = 8,913$ $\frac{1}{p} = 0,231$

MÉLANGES DE CHLOROFORME ET TÉTRA-CHLORURE DE CARBONE

TABLEAU XXXI. — CHARBON 2.

Tétra-chlorure % dans le mélange	C ₁ en M	Hypo versé dans 20 cc. du filtrat en cc.	C ₂ en M	log. C ₂	$\frac{x}{m}$ en milli- grammes	$\frac{x}{m}$ en milli- en milli- molécules	$\frac{x}{m}$ log. m (milli- molécules	Constantes
0 (courbe A, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	6,2 11,1 15,5	0,0062 0,0222 0,0775	3,79239 2,34635 2,88930	220,80 284,80 360,00	2,76 3,56 4,5	0,44094 0,55145 0,65321	$\beta = 7,413$ $\frac{1}{p} = 0,193$
25 (courbe B, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	6,00 10,85 15,35	0,006 0,0217 0,07675	3,77815 2,33646 2,88506	224,00 232,8 372,0	2,8 3,66 4,65	0,44716 0,56348 0,66745	$\beta = 7,852$ $\frac{1}{p} = 0,202$
50 (courbe C, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	5,7 10,2 15,1	0,0057 0,021 0,0755	3,75587 2,32222 2,87795	228,8 304,0 392,0	2,86 3,80 4,9	0,45637 0,57978 0,69020	$\beta = 8,3175$ $\frac{1}{p} = 0,209$
75 (courbe D, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	5,45 10,2 14,9	0,00545 0,0204 0,0745	3,73640 2,30963 2,87216	232,8 313,6 408,0	2,91 3,92 5,1	0,46389 0,59329 0,70757	$\beta = 9,016$ $\frac{1}{p} = 0,219$
100 (courbe E, fig. 13)	0,02 0,04 0,1	5,25 10,00 14,7	0,00525 0,020 0,0735	3,72016 2,30103 2,86629	236,0 320,0 424,0	2,95 4,0 5,3	0,46982 0,60206 0,72428	$\beta = 9,550$ $\frac{1}{p} = 0,227$

n'ont présenté sur le brôme aucune action chimique sensible pendant la durée de nos expériences.

Pour obtenir une solution titrée de brôme nous avons opéré comme suit :

Un poids connu de brôme est renfermé dans une ampoule de verre scellée. On brise celle-ci par agitation avec un volume convenable de dissolvant, et la solution ainsi obtenue est amenée au titre cherché par dilution. Le dosage du brôme en solution a été fait iodométriquement, par addition d'un excès d'iodure de potassium et titrage à l'hyposulfite de sodium de l'iode mis en liberté.

Nous avons conservé pour l'adsorption du brôme, la même technique opératoire que celle décrite pour la fixation de l'iode.

Les courbes traduisant les résultats de nos expériences et rassemblées dans la figure 13 nous permettent de dire que la règle de Freundlich est encore vérifiée lorsque le brôme se trouve à l'état de solution dans des carbures chlorés saturés. Nous ajouterons que, de même que pour l'iode, les courbes d'adsorption sont encore des droites lorsque l'on envisage des mélanges binaires de dissolvants. Dans ce dernier cas, les droites obtenues sont toujours comprises entre celles relatives aux liquides purs, et viennent se couper au point de rencontre de ces 2 dernières. Nous obtenons donc encore ici des points P_1 et P_2 définis par leurs coordonnées logarithmiques :

$$P_1 \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x}{m} = 1,85 \\ \log C_2 = 5,25 \end{array} \right. \quad P_2 \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{x}{m} = 0,225 \\ \log C_2 = 3,66 \end{array} \right.$$

qui seront des constantes des charbons envisagés pour les mélanges chloroforme et tétrachlorure de carbone, au point de vue adsorption du brôme.

D'autre part, si, conservant les mêmes coordonnées que dans le cas de l'iode, nous cherchons à établir par des courbes une comparaison entre les différentes compositions des mélanges $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$ et les quantités d'iode fixées par gramme de charbon dans ces mélanges, nous obtenons les graphiques de la figure 14. Les droites ainsi obtenues nous permettent encore de déterminer *à priori*, connaissant pour un charbon les adsorptions dans les dissolvants purs, les quantités d'iode qui seraient fixées par ce même charbon dans l'un quelconque des mélanges des 2 liquides considérés.

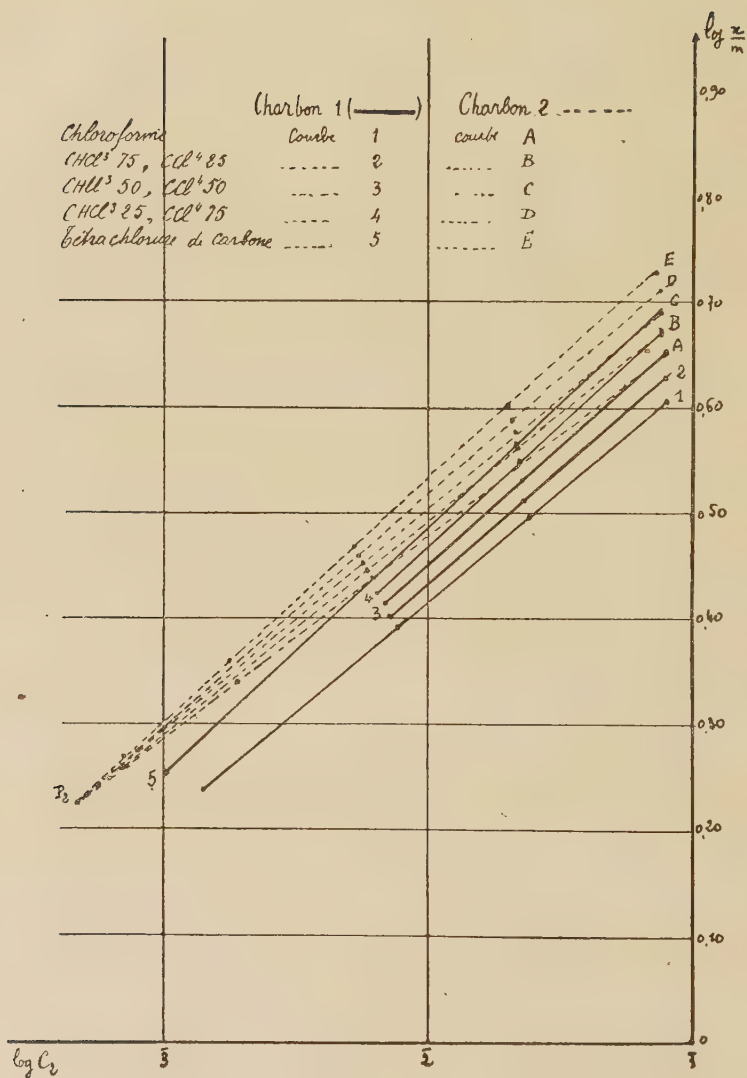


Fig. 13

Courbes d'adsorption du brome en solution dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et leurs mélanges.

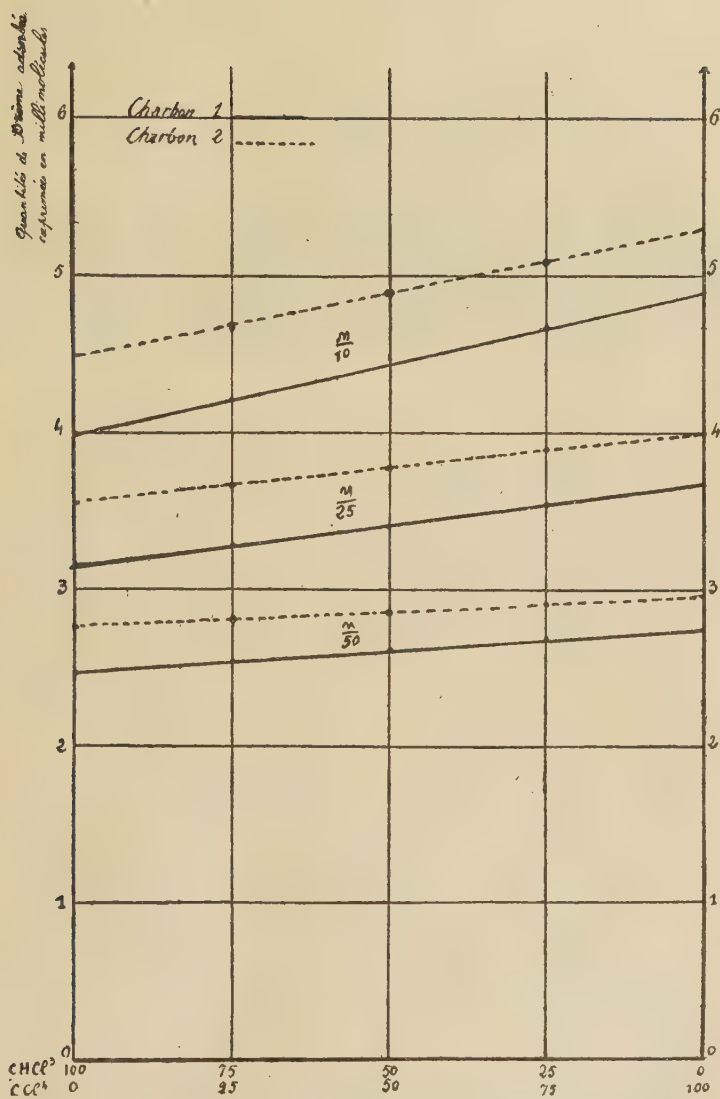


Fig. 14

Comparaison des différentes adsorptions du brôme en solution dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, purs et mélangés.

CHAPITRE V

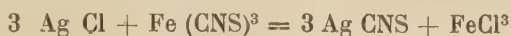
ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE QUELQUES SELS HALOGÉNÉS PAR LES CHARBONS, EN MILIEUX AQUEUX, ALCOOLIQUE ET HYDRO-ALCOOLIQUE

Bien que ne faisant pas rigoureusement partie de notre étude, nous avons été amenés à considérer l'adsorption des sels halogénés, à la suite des divergences qui existaient entre nos résultats et ceux de Schilow, Lepin et Pewsner, ainsi que nous l'avons vu à propos de la fixation de l'iode par le charbon, au sein des mélanges de dissolvants tels que benzène-toluène, alcool-toluène.

Ces auteurs, après de nombreux essais portant sur différentes substances (iode, iodure et bromure de potassium, etc...) en solution dans divers mélanges de dissolvants, étaient arrivés à admettre dans leur mode de représentation, une courbe qui tourne sa concavité vers les y positifs pour les cas étudiés.

Dès lors, nous nous sommes demandés si les résultats trouvés pour l'iode n'étaient que les conséquences d'une exception ou si les sels halogénés se comportaient de façon identique vis-à-vis du charbon, au sein des mélanges hydro-alcooliques.

Après quelques essais infructueux, nous montrant la faible fixation des sels halogénés par notre agent adsorbant, nous nous sommes rendus compte que dans ces conditions la méthode de dosage de Charpentier Wholard ne pouvait fournir des résultats assez précis, le sulfocyanure de fer pouvant réagir sur le chlorure d'argent pour donner du sulfocyanure d'argent moins soluble que le chlorure



retardant ainsi l'apparition de la couleur rose du sulfocyanure de fer.

Aussi avons-nous adopté la méthode suivante, qui est celle de Charpentier Wholard modifiée par Drechsel (1) et qui est d'une sensibilité plus grande :

40 cc. de la solution de sel halogéné séparée du charbon par filtration sont introduits dans un ballon jaugé de 200 cc.

avec 50 cc. d' N^0Ag $\left(\frac{\text{M}}{10} \text{ ou } \frac{\text{M}}{40} \text{ suivant les cas} \right)$

puis 1 cc. d' N^0H pur. On complète à 200 avec de l'eau distillée et on filtre. Le chlorure d'argent reste sur le filtre ; on prélève 100 cc. de filtrat, on ajoute 2 à 3 cc. d'alun de fer ammoniacal à saturation, et avec une burette la solution de sulfo-

1. Drechsel, *Journ. f. pr. ch.* (N. F.), t. 15, 1877, p. 191 ; *Zeit. f. analyt. Ch.*, 1877, p. 351.

cyanure d'ammonium $\frac{M}{100}$ jusqu'à coloration rose persistante.

Nous avons conservé ici la même technique opératoire que dans les chapitres précédents. Seule, la quantité d'adsorbant a été portée à deux grammes au lieu de vingt-cinq centigrammes, afin d'observer des différences plus marquées entre les concentrations initiales et finales des sels en solution. Pour la même raison, nous nous sommes servi d'une solution de sulfocyanure d'ammonium $\frac{M}{100}$ pour doser l'excès d'azotate d'argent, de façon à obtenir une plus grande précision dans les résultats.

TABLEAU XXXII

Nature des dissolvants	Quantités de sel halogéné (exprimées en milligr.) fixées par gramme de charbon, les sels et leurs concentrations étant les suivantes:		
	BrK $\frac{M}{40}$	IK $\frac{M}{10}$	ClLi $\frac{M}{10}$
Eau	10,11	37,35	0,97
Eau 75 p.	11,3	39,82	1,27
Alcool 25 p.	11,9	42,33	1,48
Eau 50 p.	12,63	44,60	1,87
Alcool 50 p.	13,09	46,48	2,12
Eau 25 p.			
Alcool 75 p.			
Alcool			

Comme on le voit, le charbon possède vis-à-vis des sels alcalins halogénés un pouvoir adsorbant très faible, aussi bien au sein de l'eau qu'au sein de

l'alcool ou des mélanges hydro alcooliques. Les chiffres ainsi obtenus ne permettent pas de tirer une conclusion certaine.

Tandis que dans le cas de l'iode il ne nous a pas été possible de confirmer les opinions de Schilow, Lepin et Pewsner, ici nous ne voulons ni infirmer ni confirmer leurs vues. Les résultats obtenus ne permettent pas, à notre avis, d'avoir une opinion précise sur la question de l'adsorption, par le charbon, des sels alcalins halogénés au sein des mélanges hydro-alcooliques, en raison des erreurs inhérentes au procédé de dosage lui-même, pour des adsorptions de quantités aussi faible de sels.

Néanmoins, l'examen des données numériques, figurant dans le tableau XXXII, ne laisse pas prévoir de courbes à minimum, ainsi que l'avaient indiqué ces précédents auteurs.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de notre travail il résulte que :

1° — La fixation de l'iode au sein des dissolvants organiques purs, par un charbon actif, est régie par la formule de Freundlich, contrairement à ce qu'avaient observé Davis et Schmidt.

2° — Il semble devoir exister, pour une série de liquides ayant même fonction chimique, une relation entre les quantités d'iode fixées par le charbon, d'une part, et les poids moléculaires et densités de ces liquides, d'autre part.

C'est ainsi que dans une telle série, le pouvoir adsorbant d'un charbon vis-à-vis de l'iode varie dans le même sens que les poids moléculaires des liquides considérés.

Dans le cas de deux liquides ayant même poids moléculaire, l'adsorption sera d'autant plus grande que la densité du dissolvant sera plus faible.

3° — Les prolongements des différentes courbes d'adsorption relatives à des dissolvants de même fonction chimique (1° alcools ; 2° carbures chlorés

saturés ; 3° carbures aromatiques), passent, pour une même série, par un même point, caractéristique du charbon et de la série envisagés.

4° — L'adsorption par un charbon actif, de l'iode en solution dans des mélanges binaires de dissolvants organiques, est parfaitement représentée par l'expression de Freundlich.

5° — Il existe, contrairement à ce qu'avaient remarqué Schilow, Lepin et Pewsner, une relation entre les quantités d'iode fixées par un charbon au sein des mélanges de deux dissolvants et celles retenues dans les liquides purs qui entrent dans ces mélanges, de telle sorte que l'on peut, *à priori*, connaissant les valeurs des adsorptions dans deux dissolvants purs, déterminer celles qui en résultent pour des mélanges quelconques de ces deux liquides ; pour cela, il suffit, sur la droite qui joint ces deux valeurs, de prendre l'ordonnée du point représentant sur l'axe des abscisses le mélange considéré.

6° — La fixation par un charbon actif du brome dissous dans les liquides organiques purs ou mélangés deux à deux, est aussi régie par la formule de Freundlich.

Dans le cas de liquides mixtes, il existe encore, comme avec l'iode, une relation entre les quantités de brome fixées dans divers mélanges de deux dissolvants et celles adsorbées dans les liquides purs constituants du mélange.

7° — Il nous a paru impossible, vu le faible pouvoir adsorbant que possède un charbon vis-à-vis des sels

alcalins halogénés en solutions hydro-alcooliques, de confirmer ou d'infirmer les opinions émises antérieurement à ce sujet, par Schilow, Lepin et Pewsner.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse,
LEBEAU.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7
I. Influence du temps sur l'adsorption de l'iode par le char- bon au sein de différents liquides organiques.....	20
II. Adsorption de l'iode par le charbon au sein :	
1° de quelques alcools acycliques.....	28
2° de différents dérivés chlorés du méthane et de l'éthane.....	37
3° de divers carbures aromatiques.....	44
III. Adsorption de l'iode par le charbon au sein des mé- langes binaires suivants :	
1° Eau et alcool éthylique.....	51
2° Chloroforme et tétrachlorure de carbone.....	60
3° Benzène et toluène.....	64
4° Toluène et alcool éthylique.....	68
IV. Adsorption par le charbon du brome dissous dans :	
1° le chloroforme.....	74
2° le tétrachlorure de carbone.....	75
3° les mélanges chloroforme et tétrachlorure de car- bone.....	76
V. Adsorption par le charbon de quelques sels alcalins halo- génés, en solutions aqueuse, alcoolique et hydro-al- cooliques.....	82
CONCLUSIONS.....	86

